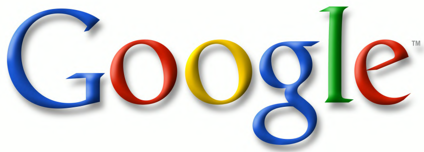
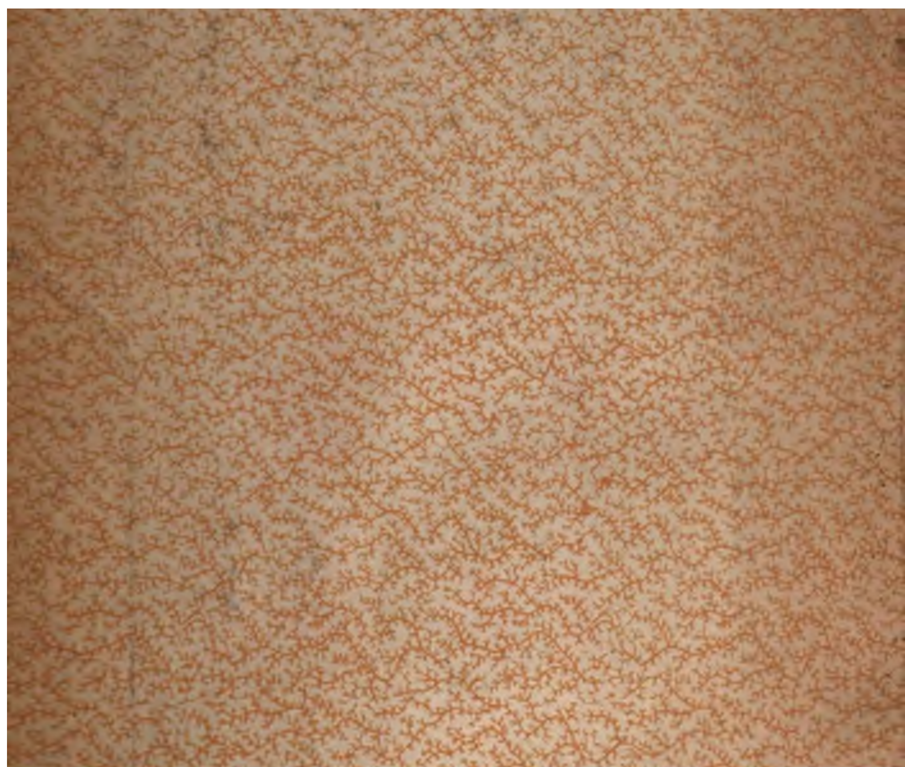










[redacted]

JAHRES-BERICHT

ÜBER DIE LEISTUNGEN

DER

CHEMISCHEN TECHNOLOGIE

mit besonderer Berücksichtigung der

Gewerbestatistik

für das Jahr

1872.

Herausgegeben

von

Rudolf Wagner

Doktor der Staatswissenschaften und der Philosophie, königl. bayer. Hofrath, ordentl. öffentl. Professor der chem. Technologie an der staatswirthschaftlichen Facultät der königl. Julius-Maximilians-Universität in Würzburg.

XVIII. oder Neue Folge III. Jahrgang.

Mit 94 Holzschnitten.

Leipzig

Verlag von Otto Wigand.

1873.

[redacted]

Inhalt.

I. Gruppe.

Chemische Metallurgie.

(Seite 1—222.)

II. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie.

(Seite 223—278.)

III. Gruppe.

Chemische Präparate.

a. Anorganische Präparate.

(Seite 279—356.)

β. Organisch-chemische Präparate.

(Seite 356—384.)

IV. Gruppe.

Glasfabrikation und Keramik, Gyps und Mörtel.

A. *Glasfabrikation.*

(Seite 385—411.)

B. *Keramik.*

(Seite 411—421.)

C. *Kalk, Gyps, Cement und Mörtel.*

(Seite 421—463).

V. Gruppe.

Technologie der Nahrungsmittel.

(Seite 465—629).

VI. Gruppe.

Technologie der Gespinnstfasern.

(Seite 630—754).

VII. Gruppe.

Gerberei, Firniss und Kitt, Kautschuk und Guttapercha, Holzconservation.

(Seite 755—829).

VIII. Gruppe.

Leucht- und Heizstoffe.

α) *Beleuchtung.*

(Seite 830—889).

β) *Brennmaterialien und Heizung.*

(Seite 889—930).

I. Gruppe.

Chemische Metallurgie.

Aluminium.

Cl. Winkler[1]) (in Niederpfannenstiel bei Aue in Sachsen) verbreitet sich über die Aluminiumplattirung. Bereits siebzehn Jahre sind verflossen, seit H. Deville das Aluminium fabrikmässig darstellen lehrte und noch immer harren die Hoffnungen, die man an diese zweifellos höchst interessante und verdienstvolle Erfindung des französischen Chemikers knüpfte, der Erfüllung. Mochten diese Hoffnungen auch zum Theil etwas überschwängliche sein, so ungerechtfertigt, wie man sie heutigen Tages zuweilen hinzustellen liebt, waren und sind sie nicht, denn ein Metall von so vortheilhaften Eigenschaften, wie das Aluminium, das sich durch angenehme Farbe, Unveränderlichkeit an der Luft, wie in schwefelhaltigen Ausdünstungen, durch auffallende Leichtigkeit, schönen Klang, vollkommenste Bearbeitungsfähigkeit und absolute Unschädlichkeit auszeichnet, sollte doch wohl Anwartschaft auf die mannigfachste industrielle Benutzung haben[2]). Bekanntlich ist es aber auch weit weniger der Mangel an guten Eigenschaften, welcher bisher die ausgedehntere Verwendung des Aluminium in der Technik verhindert, als vielmehr sein Preis, der, obwohl anfänglich rapid fallend, sich doch während der letzten Jahre auf unverhältnismässiger Höhe erhalten hat. Die Kostspieligkeit der Aluminiumdarstellung, welche letztere bis jetzt nur unter Anwendung von Natrium gelingt, kann unmöglich die einzige Ursache dieses hohen Verkaufpreises sein, denn die Natriumfabrikation darf als gelöstes Problem betrachtet werden und bei der Billigkeit der Soda würde sich dieselbe, und mithin auch die Erzeugung des Aluminium, mit mässigen Kosten betreiben lassen, sobald dieser Betrieb ein massiger wäre. Massenproduktion

---

1) Cl. Winkler, Deutsche Industriezeit. 1872 p. 192; Dingl. Journ. CCIV p. 381; Chem. Centralbl. 1872 p. 347.

2) Die Regierung der französischen Republik hat vor, die Sc[illegible] Reiches (Stück von 1 Centime, 5 und 10 Centimes) aus ein[illegible] Kupfer und 20 Proc. Aluminium prägen zu lassen.

erfordert aber auch Massenabsatz und an diesem hat es bis jetzt gemangelt, weil namentlich der Hang am Althergebrachten, weil Sitte und Gewohnheit sich der allgemeinen Einführung des Aluminium hindernd in den Weg stellten. Was ist z. B. schon gesprochen und geschrieben worden über die Vergiftung durch Küchengeschirre, wie hat man gewarnt vor der Anwendung kupferner Kochgeräthe, vor bleihaltigen Topfglasuren und vor der Grünspanbildung an silbernen Löffeln! Wenn man sich entschliessen wollte, diese Hausgeräthschaften aus Aluminium herzustellen, so würde nicht allein alle Vergiftungsgefahr beseitigt sein, sondern man käme auch in den Besitz von Gefässen, die, was Aussehen und Haltbarkeit betrifft, kaum etwas zu wünschen übrig lassen dürften, deren Handhabung aber noch bequemer als die unserer leichten Töpferwaaren sein würde, weil sie, bei gleichem specifischen Gewicht, dünnwandig gefertigt werden könnten und überdies unzerbrechlich wären. Welch' prächtige Wasserkrüge, Kannen, Becher, Teller, Lampen u. s. w. liessen sich aus mattirtem und ciselirtem Aluminium anfertigen, wie bequem wäre die Handhabung von Aluminiumlöffeln, an Stelle der jetzt gebräuchlichen silbernen! Muss es nicht auffallend erscheinen, dass es bezüglich der Einführung letzterer nur beim Versuch geblieben ist und dass dieser Versuch misslingen konnte, obwohl kaum mit einem andern Hausgeräth so bedeutender Luxus getrieben wird, als gerade mit Speise- und Theelöffeln? In diesem Falle könnte selbst der augenblickliche Preis des Aluminium kein Hinderniss für seine Anwendung sein, denn derselbe beträgt halb so viel, als der des zwölflöthigen Silbers; ausserdem aber ist die Differenz im specifischen Gewichte beider Metalle und die Ausgiebigkeit des Aluminium so bedeutend, dass man für den Geldwerth eines Löffels aus zwölflöthigem Silber mindestens sieben gleich grosse und starke Aluminiumlöffel kaufen könnte. Hier ist es nun entschieden das Vorurtheil, welches die Anwendung des Aluminium verhindert. Es ist wahr, Aluminium ist weder ein seltenes, noch ein edles Metall; aber trotzdem besitzt es vor dem legirten Silber Vorzüge, die es edler als dieses erscheinen lassen, denn es schwärzt sich weder, noch setzt es giftigen Grünspan an und was ihm an Glanz und Ansehen abgeht, wird durch die angenehme Leichtigkeit ersetzt, die ihm eigen ist. Aber Otto trifft das Richtige, wenn er sagt [1]: „Wären auch die Löffel aus Aluminium ebenso schön und dauerhaft, wie silberne Löffel, sie würden doch nicht in die Haushaltungen der Reichen kommen, weil sie billiger sind als silberne Löffel. Es ist doch gewiss angenehmer, einen leichten Löffel zu halten, als einen schweren. aber man lässt die silbernen Löffel möglichst schwer machen, den Theelöffeln die Grösse der Kinderlöffel geben, nur um zu zeigen, dass man etwas aufzuwenden habe. Je schwerer die Löffel, desto mehr ist der Mann werth."

Muss man nun die Ueberwindung derartiger Vorurtheile der Zukunft überlassen und hoffen, dass die Alles bezwingende Mode sich auch einmal auf diesem Felde nützlich mache, so verdient dagegen unter den augenblicklichen Verhältnissen die Frage Berücksichtigung, ob es nicht vielleicht mög-

1) Graham-Otto, Lehrb. d. Chemie. (4. Aufl.) Bd. II. 2. Abtheil. p. 636.

lich sein sollte, gewisse Metalle und Legirungen, welche missfarbig, oder der Veränderungen an der Luft unterworfen sind, mit einer Decke von Aluminium zu bekleiden, um ihnen dadurch wenigstens oberflächlich die vortheilhaften Eigenschaften dieses Leichtmetalls zu ertheilen. Einer derartigen Verwendung, bei welcher die Vertheilung des Aluminium auf grossen Flächen stattfindet, würde selbst der jetzige hohe Preis des Metalls nicht hindernd im Wege stehen, und es gälte hier nur, die Frage zu erörtern, ob eine Belegung unserer gemeinen Metalle, z. B. Eisen oder Kupfer, mit Aluminium überhaupt ausführbar und ob sie zweckmässig sei, eine Frage, welche neuerdings wiederholt ventilirt wurde. Es muss die Frage verneinend beantwortet werden. Man bedient sich — wenn wir das Verfahren, welches bei der Verzinnung zur Anwendung kommt, hier ausser Betracht lassen — vorzugsweise zweier Methoden, um ein Metall mit einem andern zu überziehen: Der Galvanoplastik und der Plattirung. Die Abscheidung des Aluminium durch den galvanischen Strom gelingt nur bei Anwendung des wasserfreien, bei 185 °C. schmelzenden Doppelsalzes von Chloraluminiumnatrium, aber das Metall resultirt dabei als ein zusammenhangsloses, mit viel Chlornatrium gemengtes Pulver und deshalb würde auf diesem Wege ein dichter Aluminiumbeleg nicht erreicht werden können. Aus wässrigen Aluminiumlösungen aber ist man bis jetzt noch nicht im Stande gewesen, das Aluminium metallisch niederzuschlagen, und es beruht auf einem Irrthum, wenn Gore[1]) behauptet, mit Hilfe einer Auflösung von Aluminiumchlorid in Wasser, und unter Anwendung eines schwachen Stromes, Kupfer mit Aluminium überzogen zu haben.

Was nun das Belegen anderer Metalle mit Aluminium durch das sogenannte Plattirungsverfahren anbetrifft, so ist dasselbe nach den Erfahrungen des Verfassers zwar in gewissem Grade möglich, das Produkt aber vollkommen unbrauchbar. Jede Plattirung erfordert ein angehendes Verschmelzen beider Metalle und deren schliessliche innige Uebereinanderlagerung durch gemeinsames Auswalzen; diesen Anforderungen vermag aber das Aluminium in Folge seines eigenthümlichen Verhaltens nicht zu entsprechen. Bekanntermassen wird die Ductilität des Aluminium schon durch sehr geringe Beimengung anderer Metalle im höchsten Grade beeinträchtigt; ein mässiger Eisengehalt macht es brüchig, wenige Procent Kupfer ertheilen ihm die Sprödigkeit des Glases. Wenn es nun auch gelingt, eine Aluminiumdecke auf irgend ein anderes Metall aufzuschmelzen, so werden doch an der Verbindungsstelle beide Metalle in einander übergehen und mag diese Legirungszone noch so dünn sein, so bildet sie doch eine Zwischenlagerung, der alle Ductilität abgeht, so dass sie unter dem Drucke der Walzen zu Pulver zermalmt wird und die Aluminiumdecke in Folge dessen wieder von ihrer Unterlage abspringt. Diese Eigenthümlichkeit des Aluminium, mit geringen Mengen anderer Metalle höchst spröde Verbindungen einzugehen, lässt die Ausführung der Aluminiumplattirung unmöglich erscheinen. Aber selbst wenn sie möglich wäre, selbst wenn es gelänge, durch gemeinsames Auswalzen beider irgend ein Metall mit einer dünnen Decke von Aluminium zu

1) Journ. f. pract. Chemie LXI p. 447.

[redacted]

belegen, so erscheint es doch fraglich, ob dadurch etwas erreicht werden würde. Denn so widerstandsfähig sich das compacte Aluminium gegen oxydirende und schwefelnde Einflüsse zeigt, so unbeständig ist es im vertheilten Zustande. In Pulver- oder Plattform gebracht, zeigt es sich leicht oxydirbar; als Amalgam erhitzt es sich an der Luft und zerfällt in den Händen in Thonerde und Quecksilber. Denkt man sich nun z. B. Kupfer mit Aluminium plattirt und zu Blech ausgewalzt, so würde, selbst bei verhältnismässig starker Plattirung, die Aluminiumlage doch schliesslich eine beträchtlich dünne sein und es ist wahrscheinlich, dass das sonst so beständige Metall mit dieser Vertheilung auch seine Dauerhaftigkeit einbüssen würde. Ueber das Aluminium-Amalgam[1]) hat Cossa[2]) einige Notizen gebracht.

Kalium und Natrium.

A. E. Dolbear[3]) empfiehlt zur Darstellung von Kalium ein Gemenge von Schwefelkalium und Eisenfeile zu destilliren ($K_2S + Fe = FeS + K_2$) und die sich entwickelnden Kaliumdämpfe in gewöhnlicher Weise in Petroleum aufzufangen.

H. Larkin und W. Witte[4]) liessen sich (für England) ein Patent auf Verbesserungen in der Darstellung von Kalium und Natrium ertheilen. Dieselben bestehen darin „als Reductionsmittel feuchten Torf anstatt Kohle anzuwenden und den Condensationsgefässen eine andere Form zu geben."

C. Kraus und O. Popp[5]) machen Mittheilung über das Kalium- und Natrium-Amalgam[6]). Bringt man Natrium-Amalgam (das 3 Proc. Natrium enthält) in eine Lösung von Aetzkali oder kohlensaurem Kali, so findet man nach mehreren Tagen in dem ausgeschiedenen Quecksilber voluminöse Krystalle von Kalium-Amalgam. Die Zusammensetzung des Amalgams variirt je nach der Concentration der Lösung und der Dauer der Einwirkung. Abstrahirt man von dem kleinen Natriumgehalte des Amalgams, welches in Form von Amalgam Na_2Hg_{12} beigemengt zu sein scheint, so ist die Zusammensetzung des Kaliumamalgams K_2Hg_{24}. Ersetzt man das kohlensaure Kali durch kohlensaures Natron, so entspricht die Zusammensetzung des sich absetzenden Amalgams fast der Formel Na_2Hg_{12}.

---

1) Jahresberichts 1859 p. 5.

2) Cossa, Nuovo Cimento (2) III p. 258; Zeitschrift für Chemie 1871 IV p. 444; Bullet. de la soc. d'encouragement 1871 p. 49.

3) A. E. Dolbear, Chemic. News. 1872 Nr. 660 p. 33.

4) H. Larkin und W. Witte, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 854.

5) C. Kraus und O. Popp, Ann. der Chemie und Pharm. 1871 CLIX p. 188; Bullet. de la soc. chim. 1871 Oct.—Dec. p. 237.

6) Vergl. R. Wagner, Journ. f. pract. Chemie LV p. 489; Liebig und Kopp, *Jahresbericht 1852 p.* 357.

Tellur.

A. von Schrötter[1]) (in Wien) macht vorläufige Mittheilung über
zweckmässiges Verfahren zur Gewinnung des Tellurs aus der
urschliche von Nagyág in Siebenbürgen. Nach einer früheren, von
oewe[2]) angegebenen Methode zur Bearbeitung der Tellurschliche wird
elbe zuerst, um einen Theil der fremden Beimengungen zu entfernen,
verdünnter Salzsäure behandelt, dann mit concentrirter Schwefelsäure
ange gekocht, als noch eine Reaction stattfindet. Die Masse wird hierauf
in Gefäss mit Wasser gebracht, dem eine genügende Menge Salzsäure
esetzt wurde, um alle tellurige Säure zu lösen; aus der vom Rückstande
ennten Flüssigkeit wird das Tellur durch Zink gefällt. Der Rückstand
d zu einem Bleiregulus geschmolzen, der das Gold und Silber enthält und
man auf der Kapelle zu Gute bringt. Beide Metalle werden endlich auf
gewöhnliche Art geschieden. Dieses Verfahren führt zwar ganz sicher
n Ziele, ist aber umständlich, überdies muss zur Gewinnung des Goldes
d Silbers eine Schmelzung vorgenommen werden, die besonders bei ärmeren
hlichen nicht immer ohne Verlust ausgeführt werden kann, und endlich
noch ein doppelter Process zur Scheidung beider Metalle nothwendig,
obei ebenfalls Verluste unvermeidlich sind. Das von dem Verfasser ange-
andte Verfahren ist der Hauptsache nach Folgendes: Die Schliche wird
erst, wie bei Löwe, mit verdünnter Salzsäure behandelt, so lange noch
ohlensäure entweicht, dann aber wird sogleich unter Erwärmung concentrirte
alzsäure zugesetzt, bis sich kein Schwefelwasserstoffgas mehr entwickelt.
iese wirkt nur auf die der Schliche beigemengten Schwefelverbindungen
es Antimons, Bleies, Arsens etc., vom Tellur wird aber nichts aufgenommen,
nd ebenso wenig vom Golde und Silber. Durch Decantiren und Auswaschen
es Rückstandes mit Salzsäure und heissem Wasser lässt sich der grösste
heil der Beimengungen entfernen, so dass z. B. von einer minder reichen
chliche nur 38 Proc. übrig blieben. Diese beträchtliche Verminderung der
lasse erleichtert die weiteren Operationen bedeutend. Die so gereinigte
chliche wird nun mit Königswasser gekocht, wodurch Tellur und Gold leicht
Lösung gehen. Ist die Masse weiss geworden und lässt sich aus einer
robe des Rückstandes kein Gold mehr ausziehen, so wird derselbe unter
usatz von Salzsäure gut ausgewaschen. Er besteht nun grösstentheils aus
uarzsand mit den Chloriden des Silbers und Bleies, und aus Antimonoxy-
hlorid nebst etwas telluriger Säure, die ganz zu entfernen zu viel Salzsäure
rfordern würde. Aus der Lösung wird das Gold mittels Eisenvitriol und
ann das Tellur durch Zink gefällt. Durch Schmelzen des Goldes mit etwas Borax
nd Salpeter erhält man es sogleich ganz rein. Der obige Rückstand wird
it Wasser übergossen, etwas Salzsäure zugesetzt und ein Streifen Zinkblech

1) A. v. Schrötter, Wiener Akad. Berichte 1872 p. 89; Polyt. Centralbl.
872 p. 1094; Chem. Centralbl. 1872 p. 434.

2) Vergl. Journ. f. pract. Chemie (1853) LIV p. 189; LX p. 1

hineingelegt. Es beginnt bald eine Reaction und nach wenigen Tagen erscheint die Masse, da die Chloride der oben genannten Metalle nun reducirt sind, ganz schwarz. Statt nun das Zinkchlorid durch Auswaschen zu entfernen, wird nur einigemal decantirt, getrocknet und dann bis zum schwachen Rothglühen erhitzt. Hierbei verflüchtigt sich das Zinnchlorid und das früher fein vertheilte Metallpulver schmilzt zu kleinen spröden Kügelchen zusammen, die sich zum Theil abschlämmen lassen. Es genügt aber, die schwarze Masse unmittelbar mit Schwefelsäure zu behandeln, wodurch alles Silber gelöst wird und leicht gewonnen werden kann. Das in dem Rückstande enthaltene Tellur kann ebenfalls ohne Schwierigkeit abgeschieden werden. Aus dem Angeführten ist ersichtlich, dass diese Methode, wenn auch kaum auf der Hütte, so doch in jeder chemischen Fabrik ohne Anstand und ohne allen Verlust an Tellur und edlen Metallen ausgeführt werden kann, und dass sie weit einfacher und auch weniger kostspielig ist als die ältere. Mehrere Versuche, durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien und Kohle die edlen Metalle von dem Tellur zu trennen und dieses an ein Alkalimetall zu binden, haben bisher keine günstigen Resultate gegeben. Wenn man aber die oben angegebene Art gereinigte Schliche mit Aetznatronlösung bis zum Festwerden der Masse einkocht, aber nicht bis zum Schmelzen erhitzt, so geht ein grosser Theil des Tellurs an das Alkali über und kann in dieser Verbindung durch Wasser ausgezogen werden. Ein anderer Theil bleibt aber im Rückstande, und es ist dem Verfasser bisher nicht gelungen, auch diesen in Lösung zu bringen. Sollte diese Schwierigkeit überwunden werden, was wohl zu erwarten ist, so würde diese zu einer auch auf der Hütte leicht ausführbaren Methode führen, wenigstens ein Rohtellur oder tellurartiges Material zu gewinnen, das in den Handel gebracht werden könnte.

Indium.

C. J. Bayer[1]) hat sich eingehend mit dem Indium befasst. Es sei aus der verdienstvollen Arbeit nur hervorgehoben, dass der Verf. in der Fällung des Indiums durch Natriumbisulfit ein Mittel der schnellen Reindarstellung dieses Metalles gefunden hat.

W. Odling[2]) theilt eine ausführliche Arbeit mit über das Indium und seine Verbindungen. W. Odling[3]) bringt eine eingehende Schilderung der Geschichte und der Darstellungsarten des Indiums.

C. J. Bayer, Ann. der Chemie u. Pharm. 1871 CLVIII p. 372; Bullet. de la soc. chim. 1871 Juillet, Août et Septbr. p. 88.

2) W. Odling, Chemic. News 1872 Nr. 652 p. 249; 653 p. 253; 654 p. 266.

3) W. Odling, Chemic. News 1872 Nr. 652 p. 247; 653 p. 247; 653 p. *253; 654 p. 268.*

Thallium.

Aus dem Thallium[1]) sind neuerdings in England Farben dargestellt worden, die aber bei der Seltenheit und dem dadurch bedingten hohen Preise des Thallium sehr wenig Aussicht auf practische Verwendung haben. Solche Thalliumfarben[2]), die als ausserordentlich schön bezeichnet werden, hatten Winsor & Newton auf der Londoner internationalen Ausstellung von 1871 ausgestellt und zwar verschiedene Nüancen von Gelb und Orange, auf nassem Weg aus Thalliumchromaten dargestellt, dann grüne Farben, ebenfalls Verbindungen von Thallium und Chrom, und endlich ein dunkles Braun, eine Schwefelverbindung des Thallium.

Eisen.

A. Roheisenerzeugung.

I. *Eisenerze, Probiren und Reinigen derselben; Roheisen- und Schlacken-analysen.*

K. Meinecke[3]) verbreitet sich über die Bestimmung des Schwefels und Phosphors im Roheisen. Nach dem modificirten Verfahren von Gintl[4]) wird das Roheisen durch Kupferchlorid zerlegt, der Rückstand, welcher allen Schwefel und Phosphor, nicht alles Silicium enthält, durch Salpetersäure und chlorsaures Kali oxydirt, mit Salzsäure zur Trockne gedampft, in der Lösung Schwefelsäure als Barytsulfat bestimmt, aus dem Filtrat durch Ammoniak Eisenoxyd und Phosphorsäure gefällt, der Niederschlag in Salpetersäure aufgelöst und die Phosphorsäure durch Molybdänsäurelösung bestimmt.

J. Parry[5]) bestimmt den Kohlenstoff im Eisen (und Stahl) durch Verbrennen desselben mit Kupferoxyd im Vacuum der Sprengel'schen Luftpumpe.

Boussingault[6]) beschreibt eine Bestimmungsmethode für im Roheisen, Stahl und Stabeisen enthaltenes Silicium. Geringe Mengen Silicium, welche sich auf nassem Wege nicht hinreichend genau bestimmen lassen, ermittelt Boussingault auf trocknem Wege

1) Vergl. Jahresbericht 1862 p. 3; 1864 p. 3; 1865 p. 8; 1866 p. 14; 1867 p. 4; 1868 p. 10; 1870 p. 1; 1871 p. 1.

2) Monit. scientif. 1871 p. 723; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 418.

3) K. Meinecke, Zeitschrift für analyt. Chemie 1871 p. 280; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 391; Monit. scientif. 1872 Nr. 365 p. 426.

4) Jahresbericht 1869 p. 8.

5) Parry, Chemic. News 1872 Nr. 656 p. 305; Dingl. Journ. CCV p. 227.

6) Boussingault, Annal. de chim. et de phys. (4) XXII p. 457; Dingl. Journ. CCIII p. 209; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1872 Nr. 18 p. 158; Polyt. Centr. 1872 p. 681.

dadurch, dass das Pulver, Feile etc. der Substanz in einem Platinschiffchen unter der Muffel eines Probirofens der Rothgluth ausgesetzt wird, wobei Eisen, Silicium und Kohlenstoff oxydirt werden. Dann schiebt man das Schiffchen mit dem Rückstande (Eisenoxyd, Kieselsäure) in ein auf einem Gasroste liegendes Platinrohr ein und leitet trocknes Chlorwasserstoffgas darüber, wobei sich flüchtiges Eisenchlorür, und Chlorid bilden, welche in eine Vorlage getrieben werden, während Kieselsäure zurückbleibt. Dieselbe wird im Schiffchen, welches in ein Glasetui gebracht wird gewogen und ist rein, wenn sie beim Behandeln mit Flusssäure, welche mit einem Tropfen Schwefelsäure versetzt wird, verschwindet. Ein Phosphorgehalt findet sich im Eisenchlorür, indem phosphorsaures Eisenoxyd bei Rothglühhitze durch trocknes salzsaures Gas zersetzt wird und die Phosphorsäure von dem entstandenen Eisenchlorür mitgerissen wird. Thonerde, von Aluminium herrührend, würde bei der Kieselsäure zurückbleiben. In verschiedenen Sorten Wootzstahl wurde keine Spur Aluminium auf diese Weise gefunden. Das Vorhandensein von Schlacke im Roheisen wird erkannt, wenn man, ohne zu oxydiren, salzsaures Gas auf das rothglühende Metall leitet, wobei Eisen und gebundenes Silicium an Chlor gebunden, verflüchtigt werden, Schlacke nebst Kohle und Graphit aber zurückbleibt.

Indischer Wootzstahl zeigte folgende Zusammensetzung bei zwei verschiedenen Proben:

Geb. Kohlenstoff	1,333	0,0167
Graphit	0,312	0,0035
Silicium	0,045	0,0006
Schwefel	0,181	Spr.
Aluminium	0,000	0,0000
Phosphor	—	Spr.
Arsen	0,037	0

Bei Untersuchung verschiedener Eisensorten ergaben sich nachstehende *Siliciumgehalte* derselben:

Schwedische Eisen, 1. Probe	0,00164
,, ,, 2. ,,	0,00187
Kratzendraht	0,00190
Blumenmacherdraht	0.00230
Gussstahl mit Glockenmarke	0,00070
Concentrirter Gussstahl	0,00440
Chinesischer Stahl	0,00070
Gussstahl für Wagenfedern	0,00094
Krupp'scher Gussstahl, ausgereckt	0,00440
Wolframgussstahl	0,00093
Wootzstahl	0,00062
,,	0,00078
Graues Roheisen von Ria	0,0140
,, ,, ,, ,,	0,0033.

Dass Silicium auf die Eigenschaften des Stahls einen günstigen Einfluss ausüben sollte, ist zweifelhaft, da die geschätztesten Stahlsorten nur sehr wenige Mengen davon enthalten. Wahrscheinlich wird Silicium, wie Schwefel und Phosphor eher schädlich, als nützlich sein.

Verarbeitung von phosphorhaltigem Roheisen. Im vorigen Jahre[1]) theilte Th. Scheerer (Professor an der k. Bergakademie in Freiberg) den Eisenhüttenwerken mit, dass er eine Methode zur Darstellung von gutem Stabeisen aus phosphorhaltigem Roheisen gefunden habe, welche bereits auf der Hermannshütte des Hörder Bergwerks- und Hüttenvereines ausgeführt werde. Ueber die Resultate dieser Versuche ist unsers Wissens nicht das Geringste öffentlich bekannt geworden und dieser Umstand dürfte vielleicht nicht gerade für einen günstigen Erfolg sprechen. Jetzt veröffentlicht nun das Bayer. Industrie- u. Gewerbeblatt[2]) die behufs Erlangung des bayerischen Patents eingereichte Beschreibung der Scheerer'schen Erfindung. Es ist nämlich das Mittel, welches Scheerer zur Entfernung des Phosphors anwendet, ein Gemisch von Chlorcalcium und Chlornatrium, die zu etwa gleichen Theilen zusammengeschmolzen werden. Chlorcalcium für sich (ohne Zusatz von Chlornatrium) würde nicht allein weniger wirksam, sondern natürlich obenein auch theurer sein, während Chlornatrium für sich (wegen seiner zu leichten Flüchtigkeit im Puddelofen), wie Versuche ergeben haben, ganz ohne dephosphorirende Wirkung ist. Die Gegenwart anderer Chlormetalle in dem dephosphorirenden Zuschlage, wie namentlich Chlormangan, Chloreisen, Chlormagnesium, wirkt schädlich, sobald dieselben in so beträchtlicher Menge vorhanden sind, dass dadurch die Zersetzbarkeit und Flüchtigkeit des Zuschlages in zweckwidriger Weise gesteigert werden. Nur durch ein grösseres Uebermass von Chlorcalcium werden ihnen diese schädlichen Eigenschaften benommen. Es kommt darauf an, den dephosphorirenden Zuschlag in möglichst vielfache Berührung und innige Mengung mit dem im Puddelofen eingeschmolzenen Roheisen zu bringen. Dies kann entweder durch allmälige Einbringung und Einrührung des Zuschlages (in wasserdichte Papierpatronen von etwa 2 Pfd. Inhalt verpackt) oder dadurch geschehen, dass man nach dem Einsetzen der Charge sogleich die ganze Menge des Zuschlages auf den Herd des Puddelofens bringt und das Eisen darin niedergehen lässt. In beiden Fällen ist dann ein fleissiges und sorgfältiges Durchrühren der flüssigen Massen des Eisens und Zuschlages eine Hauptbedingung zum Gelingen der Dephosphorirung. Der eigentliche Puddelprocess erleidet dabei keine Abänderung im Verfahren, wird aber durch die kräftig dephosphorirende Wirkung des Zuschlages meist erheblich abgekürzt. Was die relative Menge des Zuschlages betrifft, so ist ungefähr dreimal so viel Zuschlag erforderlich als, dem Gewicht nach, Phosphor in Roheisen vorhanden ist. Das Minimum des Zuschlages liesse sich wohl nur durch besondere Versuche für jede Roheisensorte ermitteln. Inzwischen dürfte dies kaum von erheblicher Wichtigkeit sein, wenigstens nicht in ökonomischer Beziehung. Denn die Erfahrung hat, in Folge der kräftig dephosphorirenden Wirkung des Zuschlages, eine solche Abkürzung des Puddelprocesses und damit zusammenhängende

---

1) Jahresbericht 1871 p. 77.

2) Th. Scheerer, Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1872 p. 168; Dingl. Journ. CCIV p. 482; *Polyt. Centralbl. 1872* p. 1493; Chem. Centralbl. 1872 p. 443; *Deutsche Industriezeit. 1871 p. 244.*

Verminderung des Eisenabganges herausgestellt, dass dadurch die Kosten des Zuschlages meist so gut wie gedeckt werden. Man gewinnt also durch diesen Puddelprocess, schliesst Scheerer's Mittheilung, ohne erhebliche Mehrkosten aus phosphorreichem Roheisen ein Stabeisen von vorzüglicher, fadig sehniger Qualität.

Jacobi's Verfahren der Entphosphorung von Eisenerzen[1]) zu Kladno[2]) hat sich glänzend bewährt. In der am 3. Nov. 1872 abgehaltenen Versammlung des deutschen Ingenieur- und Architekten-Vereins in Prag wurden aus phosphorhaltigen gereinigten Erzen erfolgte graue und weisse Roheisensorten und Puddeleisenfabrikate daraus vorgelegt, welche als untadelhaft den Werth des neuen Verfahrens evident vor Augen stellten. Ilseder Roheisen, zu den in Deutschland producirten billigsten Sorten gehörend, hält 3—5 Proc. Mangan und nur 0,1 Proc. Schwefel und Silicium, ist aber wegen seines grösseren Phosphorgehaltes bislang weniger verkäuflich gewesen, als phosphorärmere Roheisensorten, z. B. diejenigen aus Minette mit nur 0,2 Proc. Mangan. Beim Verpuddeln des Ilseder Roheisens mit $1^1/_5$ Proc. Flussspath zu Thale am Harz erfolgte ein Produkt ohne Kaltbruch, welches sich zu sehnigem Eisen verwalzen liess. Es werden Walzwerksbesitzer aufgefordert, sich auf ihren Werken von der Wirksamkeit dieses Verfahrens zu überzeugen.

Ueber Henderson's Verfahren zur Entfernung des Phosphors aus dem Eisen[3]) sind weitere Notizen[4]) erschienen, die dem neuen Verfahren äusserst günstig sind.

II. *Schmelzvorrichtungen, Darstellung von Roheisen.*

Ueber Ferrie's Hohofen[5]) sind weitere Mittheilungen von Plum[6]) erschienen. Nach denselben ist ein grosser Theil der Brennmaterialersparung beim Ferriehohofen der bedeutenden Erhöhung des Ofens zuzuschreiben, und es wird dazu weniger von den Kreuzmauern beigetragen; die letzteren sind noch darauf berechnet, einem andern wichtigen Zwecke zu entsprechen, nämlich, — dem offenen Hohofen gegenüber, — das Gewicht der Chargen (Gichtsätze) zu erleichtern: so dass erhöhte Hohöfen selbst in solchen Distrikten anwendbar erscheinen, wo das Brennmaterial so zarter Beschaffenheit ist, dass es ohne Zerdrückung wohl nicht ein so grosses Gewicht zu tragen vermag. Die neue Construction des Ferrie-Hohofens ist doch mehr zu empfehlen, als es auf den ersten Blick den Anschein hat, und die Vortheile, welche sich davon erwarten lassen, sind wohl werth, weiter in Erwägung ge-

1) Jahresbericht 1870 p. 16; 1871 p. 13.
2) Berggeist 1871 Nr. 92 u. 94; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 435.
Jahresbericht 1871 p. 72 u. 73.
hemic. News 1872 Nr. 651 p. 237; Berggeist 1872 Nr. 59 p. 381; Dingl. CIV p. 480.
ahresbericht 1871 p. 15.
lum, Engineering 1861 VII Nr. 12; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 445; entr. 1872 p. 56.

zogen zu werden. Zu der Betrachtung des Beispiels der Cleveland-Eisenhütten übergehend, giebt Plum in Bezug auf die Vergrösserung der Höhe des Hohofens die Ueberlegung anheim, ob der Plan in solcher Ausdehnung bei anderen Localverhältnissen zu verfolgen sein möchte, und dass es der Erfahrung einsichtsvoller Besitzer überlassen bleiben müsse, ob damit so viel Brennmaterial gespart werden könne, als erforderlich sei, um die Verwendung der Kosten für die Erhöhung des Ofens zu rechtfertigen. Er hatte Kunde von den Süd-Staffordshire-Hohöfen, welche 1 Ton Eisen mit weniger als 28 Cwt. Kohlen produciren sollen; wobei er indess darauf aufmerksam machte, dass dieses Resultat mit einiger Vorsicht aufzunehmen sei, da die Methode solcher Ausmittelungen in Staffordshire wenig Zuverlässigkeit für sich habe. Der Autor wendet sich dann zunächst zu den speciellen Verbesserungen, die, wie es scheint, so viel zu dem Aufblühen der nördlicheren Eisenwerke beigetragen haben, und welche er bemüht ist, in Shropshire auf einen alten und bisher verschwenderischen Stamm zu pfropfen; aber die verschiedenen Einrichtungen, bedingt durch die Verhältnisse und Lage der alten Eisenwerke, und die Verschiedenheit in der Natur der Materialien macht es nothwendig, dabei mit vieler Vorsicht zu Werke zu gehen, wenn es sich um die Anpassung veränderter Construction, in Folge des neuen Systems, beim Hohofenbetriebe handelt. Die alten Park-Company-Oefen, vier an der Zahl, waren 45 Fuss hoch und 14 Fuss 6 Zoll in der Rast weit. Ein Theil des Gases wurde bei zwei von diesen Oefen zu Darby bells aufgefangen, jedoch nur zur Steigerung der Dampferzeugung benutzt. In 1869 wurde es entschieden, dass ein neuer Hohofen errichtet werden solle, und zwar an dem Platze des alten, auch von derselben Höhe, nur mehr nach der neuen Construction, z. B. von Eisenplatten an der Peripherie umfasst, von 12 eisernen Säulen getragen, im Herdraum 6 Fuss 6 Zoll weit mit 6 gleich vertheilten Düsen vorgerichtet und mit Benutzung von einem Theile des Gases, welches durch einen um den Ofen herumgehenden Canal abgeleitet werden sollte. Die Rast sollte 14 Fuss 9 Zoll im Durchmesser halten, während man einen neuen Versuch machen wollte, den Ofen 15 Fuss höher, also 60 Fuss hoch zu bauen. So wurde es denn auch ausgeführt und der Betrieb begann; doch die Resultate, die gegenwärtig dabei erlangt werden, haben nicht vollständig genügt, weder hinsichtlich der Hitze, noch der Regelmässigkeit der Gasströmung, wie sie nach der ersten Prüfung in ihren Leistungen sich angelassen hatte; vielmehr war bei Vergleichung der Resultate mit anderen Oefen nur eine Ersparung von 10 Cwt. Kohle pro Ton Eisen erzielt. Die Qualität des Eisens ist indess besser gewesen und stets grauer, als es die alten Oefen herstellten. Die günstige Vergleichung, welche für den höheren Hohofen hervorging, führte zu der Idee, einen andern alten Hohofen bis zu dieser Höhe aufzubauen und zwar während des Betriebes, indem man an der Aussenseite, da wo der Gas-Canal um den Ofen herumging, den Abzug der Gase, 20 Fuss von der Gicht herab gemessen, bestehen liess. Zuerst war keine Fürsorge getroffen, das Gas gehörig auszunutzen, und so wurde der Hohofen an der Gicht gewaltig heiss, was dem Erfolg sehr nachtheili war. Es wurde dieser Zustand in etwas dadurch verbessert, das

Gas theilweise niederführte, aber dennoch hat dieser Ofen mit dem andern nicht gleichen Schritt halten können.

Diesen Erfahrungen zufolge zieht der Verf. die folgenden Schlüsse: 1) Dass ein verbesserter Betriebserfolg von der beschriebenen Erhöhung des Ofens herbeigeführt sei. 2) Dass die Erhöhung, bis zu 60 Fuss, eben noch zulässig sein möge in solchen Distrikten, die leicht zerdrückbare Coks zum Schmelzen verwenden müssen, aber sicherlich nicht mehr, wenigstens nicht ohne Anwendung des Ferrie-Systems, welches das Brennmaterial gegen übermässigen Druck schützen, wie auch im Allgemeinen die Betriebs-Resultate verbessern soll.

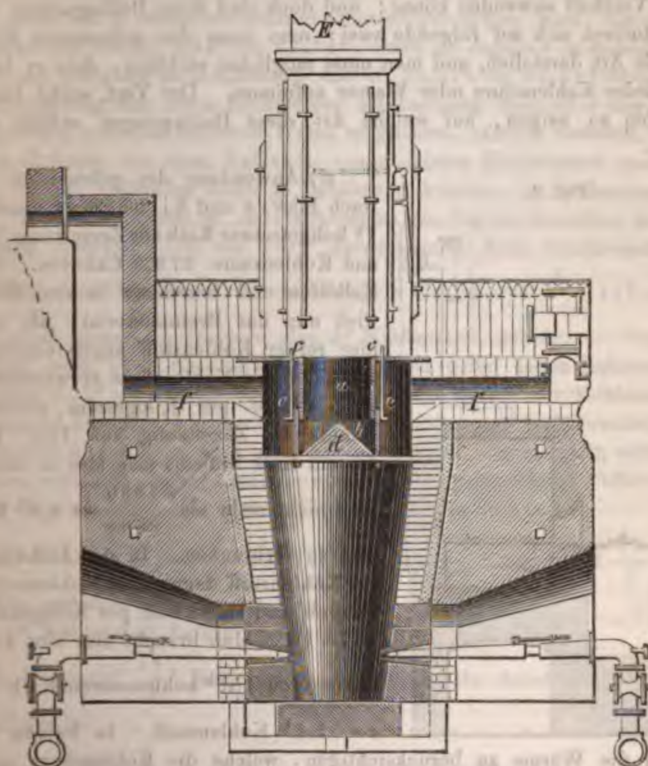
Khern[1]) construirte einen Hohofen für Braunkohlenbetrieb. Bei der Verwendung der Braunkohlen zum Eisenhohofenbetrieb sind folgende Bedingungen zu erfüllen: Die Verkohlung der Lignite muss in unmittelbarer Nähe der Gicht durch die Gichtgase geschehen, da die Kohlen bei weiterem Transport sonst bedeutend zerfallen oder Feuchtigkeit wieder aufnehmen; die Construction des Schmelzofens muss bei zweckmässiger Vorbereitung der Art sein, dass das Zerfallen der Kohlen den Schmelzbetrieb nicht stört. Unter der Voraussetzung, dass eine Vorbereitung der Schmelzmaterialien in den höheren Zonen oberhalb des Kohlensackes nicht stattfindet, so dass die Erze auf ihrem Wege bis dahin fast gar keine Veränderung erleiden, sondern von hier ab erst die Reduction und mit dieser die Carbonisation beginnt, nimmt Khern die Vorbereitung der Schmelzmaterialien ausserhalb des Ofenschachtes vor und beseitigt gegen Zweidrittel der ganzen Höhe des Ofens. Letzterer ist demgemäss nur bis zur Höhe des Kohlensackes etwa 17 Fuss hoch aufgeführt, und es werden die abgeleitete Gichtgase benutzt, in eigenen Apparaten die Lignite zu verkohlen, die Erze zu rösten und den Wind zu erhitzen. In Fig. 1 bezeichnet *a* den Cylinder zur Aufnahme von Erz und vorbereiteten Kohlen, beim Heben des Cylinders *b* mittelst der an Hebeln befestigten Stangen *c* seinen Inhalt über den Kegel *d* in den Ofen entlassend. *e* Sammelraum für Gichtgase, welche durch *f* nach dem Verkohlungsofen für die Lignite (Fig. 2), den Erzröstöfen und Winderhitzungsapparaten, von da in die Esse *E* ziehen. Der Verkohlungsofen ist so eingerichtet, dass die vom Schmelzofen abziehenden durch einen Scheider getheilten Gase zwei Canäle durchströmen, über welchen in zwei Reihen 18—20 gusseiserne Verkohlungskästen, mit 20 Ctr. Fassungsraum und mit Deckeln zu schliessen, aufgestellt sind. Sowohl Boden als Seitenwände werden von den Gasen umspielt und Röhren führen aus den Kästen die entwickelten Theerdämpfe in Condensatoren ab. Ein solcher Hohofen nebst Zubehör an Verkohlungsöfen, Röstöfen, Winderhitzungsapparaten, Esse etc. soll an 100,000 Gulden kosten und der Ctr. weisses Roheisen für 2 Guld. 30 Kr. zu erzeugen sein. Zu dieser aus dem Berichte über die Gratzer Industrie-Ausstellung von 1870 entnommenen Mittheilung bemerkt A. Brunner, dass obigem Vorschlag zur Verwerthung der Braunkohlen vom theoretischen Standpunkte aus wohl einige Bedenken

---

1) Khern, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 189; Chem. Centralbl. 1872 p. 393.

entgegenzusetzen seien, namentlich dasjenige, dass der dem Erz nur gestattete kurze Weg von der Gicht bis zum Schmelzraum zu dessen Reduction und Kohlung kaum hinreichen werde. Vorschläge, Braunkohlen und Lignite zum Roheisenschmelzprocesse zu verwenden, wären zuerst vom Bergrath Wagner zu Mariazell gemacht und nicht ohne zufriedenstellende Resultate seien dieselben von ihm in Kupoloöfen zu St. Stefan in Steyermark ange-

Fig. 1.



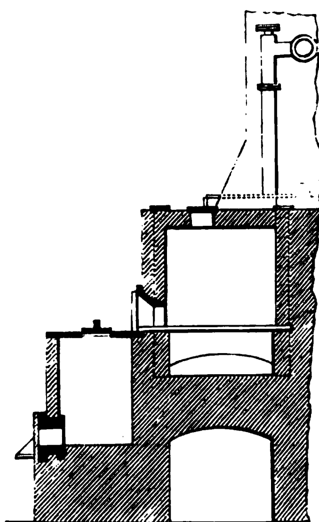
wandt. Neuerdings seien mit besonderem Eifer und bestem Erfolge wieder Versuche in Angriff genommen, Köflacher Braunkohlen zu verkoken und dieselben zu Olsa bei Friesach im Hohofen bis zu $^1/_3$ der Brennstoffgicht zuzusetzen.

L. Gruner[1]) (in Paris) beschreibt die Verwendung des ge-

L. Gruner, Annal. des mine[…] CCIV. p. 39; Polyt. Centralbl. 1879 p. 444; […]em. Centr. 1872 p. 359.

brannten Kalkes als Zuschlag in den Eisenhohöfen[1]). Die Anwendung von gebranntem Kalk statt Kalkstein als Zuschlag in den Hohöfen ist nicht neu, hat sich jedoch in den Eisenhütten wenig verbreitet. Die dadurch bewirkte Ersparniss ist, sofern man dem zum Brennen des Kalks verwendeten Brennmaterial (Kohlenlösche) einen gewissen Werth beilegt, nach den bisherigen Versuchen gering, wenn nicht negativ. Dieses Resultat rührt aber zum Theil von den ungünstigen Umständen her, unter denen die Versuche angestellt wurden. Man hat die Bedingungen nicht genug beachtet, welche zu erfüllen sind, damit man den gebrannten Kalk mit wirklichem Vortheil anwenden könne; und doch sind diese Bedingungen einfach und reduciren sich auf folgende zwei: man muss den gebrannten Kalk auf wohlfeile Art darstellen, und man muss möglichst verhüten, dass er im Hohofen wieder Kohlensäure oder Wasser aufnimmt. Der Verf. sucht im Nachstehenden zu zeigen, auf welche Art diese Bedingungen erfüllt werden können.

Fig. 2.



α) Anwendung des gebrannten Kalks. Nach Favre und Silbermann erfordert 1^k kohlensaurer Kalk zur Zersetzung in Kalk und Kohlensäure 373,5 Calorien. In den Kalköfen und besonders in den Ringöfen wird nun das Brennmaterial, als welches hier reiner Kohlenstoff angenommen wird, vollständig in Kohlensäure verwandelt, entwickelt also per Kilogramm 8080 Cal. Behufs der Zersetzung von 100^k kohlensaurem Kalk braucht man also in den Kalköfen nicht mehr als $\frac{37350}{8080} = 4{,}6^k$ Kohlenstoff zu verbrennen. In den Hohöfen wird der Kohlenstoff dagegen in Kohlenoxyd verwandelt und entwickelt per Kilogramm nur 2473 Cal. Man braucht also hier zur Zersetzung von 100^k kohlensaurem Kalk $\frac{37350}{2473} = 15{,}1^k$ Kohlenstoff. In beiden Fällen ist noch die Wärme zu berücksichtigen, welche die Kohlensäure mit sich fortnimmt. Nehmen wir an, dass die Gase aus beiden Oefen mit einer Temperatur von 300° C. entweichen, obschon ihre Temperatur in Wirklichkeit bei dem Ringofen niedriger sein wird, als bei dem Hohofen. Die in 100^k kohlensaurem Kalk enthaltenen 44^k Kohlensäure werden dann 300 . 44 . 0,22[2]) = 2904 Cal. mit sich fortnehmen, und zur Erzeugung dieser

1) B. Kerl, Handbuch der metallurg. Hüttenkunde, Leipzig 1864 Bd. I p. 168; III p. 172; C. Stölzel, Metallurgie, 1862 I. p. 321.
2) *0,22 ist die specifische* Wärme der Kohlensäure.

Wärmemenge werden im Kalkofen $\frac{2904}{8080} = 0{,}36$, im Hohofen dagegen $\frac{2904}{2473} = 1{,}17^k$ Kohlenstoff verbrannt werden müssen. Die Zersetzung von 100^k kohlensaurem Kalk erfordert also im Kalkofen einen Kohlenstoffaufwand von $4{,}6^k + 0{,}36^k = 4{,}96^k$, im Hohofen dagegen einen solchen von $15{,}1^k + 1{,}17^k = 16{,}27^k$. Nimmt man nun an, dass man, wie es bei Koks-Hohöfen gewöhnlich der Fall ist, per Tonne Roheisen 600^k Kalkstein als Zuschlag verbraucht, so ist zur Zersetzung dieser Menge von Kalkstein, wenn sie in einem besonderen Ofen vorgenommen wird, ein Aufwand an Kohlenstoff von $6 \cdot 4{,}96^k = 29{,}70^k$, wenn sie dagegen im Hohofen stattfindet, ein Aufwand an Kohlenstoff von $6 \cdot 16{,}27^k = 97{,}62^k$ erforderlich. Die Anwendung des rohen Kalksteines als Zuschlag kann aber den Kohlenstoffaufwand noch auf indirecte Weise vergrösern, nämlich dadurch, dass die in dem Hohofen aus dem Kalkstein ausgetriebene Kohlensäure zum Theil, indem sie mit glühender Kohle in Berührung kommt, in Kohlenoxyd übergeht. Der Verf. nimmt an, dass wenigstens ein Viertel derselben diese Umwandlung erleidet. Die aus 100^k kohlensaurem Kalk resultirenden 44^k Kohlensäure würden nun zur Umwandlung in Kohlenoxyd $\frac{3}{11} \cdot 44^k = 12^k$, ein Viertel dieser Kohlensäure also 3^k Kohlenstoff erfordern. Per Tonne Roheisen oder 600^k Kalkstein haben wir also einen neuen Kohlenstoffaufwand von $6 \cdot 3^k = 18^k$. Der Einfluss der Reduction der Kohlensäure zu Kohlenoxyd beschränkt sich aber nicht hierauf. Ausser der Consumtion von Kohlenstoff findet dabei auch eine Absorption von Wärme statt, welche dem Hohofen restituirt werden muss, wenn er im guten Gange bleiben soll. Dieser Wärmeverlust lässt sich auf folgende Weise berechnen:

1^k Kohlenstoff liefert durch Verbindung mit $\frac{8}{3}^k$ Sauerstoff $\frac{11}{3}^k$ Kohlensäure und entwickelt . . . . 8080 Cal.

2^k Kohlenstoff liefern durch Verbindung mit derselben Menge Sauerstoff $\frac{14}{3}^k$ Kohlenoxyd und entwickeln dabei nur $2 \cdot 2473$ oder . . . . 4946 „

Die Aufnahme von 1^k Kohlenstoff durch $\frac{11}{3}^k$ Kohlensäure entspricht also einem Wärmeverlust von . . . . 3134 Cal.

Für 1^k Kohlensäure werden hiernach bei der Umwandlung in Kohlenoxyd $\frac{3}{11} \cdot 3134 = 855$ Cal., für 1^k kohlensaurem Kalk also $0{,}44 \cdot 855 = 376$ Cal. absorbirt, und wenn man annimmt, dass nur ein Viertel der Kohlensäure in Kohlenoxyd umgewandelt wird, so beträgt der Wärmeverlust demnach für jedes Kilogramm Kalksteinzuschlag $\frac{376}{4} =$ [illegible] per Tonne

Roheisen also 600 . 94 = 56400 Cal. Damit diese Wärme dem Hohofen ersetzt werde, müssen in demselben $\frac{56400}{2473} = 22^k$ Kohlenstoff verbrannt werden. Fügt man diese Kohlenstoffmenge den vorhin gefundenen 18^k Kohlenstoff hinzu, so erhält man, in der Voraussetzung, dass nur ein Viertel der in dem Kalkstein enthaltenen Kohlensäure in Kohlenoxyd übergeht, eine Vermehrung der Consumtion von Kohlenstoff per Tonne Roheisen von 40^k. Fasst man das Vorstehende zusammen, so ergiebt sich, dass man bei Verwendung von Kalkstein als Zuschlag per Tonne Roheisen im Ganzen $97{,}62^k + 40^k - 29{,}76^k = 107{,}86^k$ Kohlenstoff mehr verbraucht, als wenn man den Kalkstein vorher brennt und den gebrannten Kalk als Zuschlag benutzt. Diese Zahl ist als ein Minimum anzusehen, da im Allgemeinen mehr als ein Viertel der Kohlensäure des zugeschlagenen Kalksteines in Kohlenoxyd übergehen dürfte.

Die Anwendung von gebranntem Kalk als Zuschlag müsste hiernach eine Brennstoff-Ersparniss von ca. 10 Proc. bedingen. Die bisher durch die Anwendung von gebranntem Kalk wirklich erlangte Ersparniss an Brennmaterial ist aber viel geringer. L. Bell schätzt die Ersparniss auf $^3/_4$ Centner per Tonne Roheisen oder auf 38^k Koks für je 1100^k, was 3,4 Proc., also nur ein Drittel der theoretischen Ersparniss ausmacht. Diese Differenz rührt von zwei Ursachen her: von dem unvollständigen Brennen des Kalksteines und vor Allem von der Gegenwart von Kohlensäure und Wasserdampf in der oberen Region der Hohöfen. Der Kalk nimmt hier Kohlensäure und Wasser wieder auf, welche in dem unteren Theile des Hohofens wieder ausgetrieben werden müssen. Es scheint nun zwar hierbei insofern eine Compensation stattzufinden, als, wenn die Wiederaustreibung der Kohlensäure und des Wassers Wärme erfordert, dagegen die Absorption dieser Körper eben so viel Wärme liefert; aber die bei der Absorption in dem oberen Theile des Ofens frei werdende Wärme dient nur dazu, die abziehenden Gase zu erhitzen, kommt also dem Schmelzprocesse nicht zu gute, während die durch die Austreibung der Kohlensäure und des Wassers in dem unteren Theile des Hohofens bewirkte Abkühlung auf denselben einen nachtheiligen Einfluss ausübt, wenn man diese Wirkung nicht durch vermehrtes Aufgeben von Brennmaterial aufhebt. Man muss also, wenn man aus dem vorgängigen Brennen des Kalks den möglichst grossen Nutzen ziehen will, nicht nur denselben vollständig brennen, sondern auch nur vollkommen trockenes Brennmaterial und geröstetes Erz, aus welchem alles Wasser und alle Kohlensäure ausgetrieben sind, aufgeben.

Die nachtheiligen Wirkungen der Kohlensäure sind im Vorstehenden erörtert; sucht man auch diejenigen des Wassers näher zu bestimmen. Wenn im oberen Theile des Hohofens Kalkhydrat entstanden ist, so kann dasselbe sich, ebenso wie der kohlensaure Kalk, auf zweierlei Weise wieder zersetzen, nämlich entweder so, dass das Wasser unverändert als Dampf entweicht, oder so, dass es sich mit glühender Kohle zu Wasserstoff und Kohlenoxyd umsetzt. Da das Kalkhydrat zur Zersetzung eine stärkere Hitze nöthig zu haben scheint,

der kohlensaure Kalk, so ist anzunehmen, dass der Wasserdampf auch llständiger durch die Kohle reducirt wird, als die Kohlensäure.

Nach Favre und Silbermann entwickelt 1^k gebrannter Kalk, in-m er in Hydrat übergeht, 143,9 Cal.; 1^k Kalkhydrat erfordert hiernach seiner Zersetzung 109 Cal., 1 Aeq. Kalkhydrat = 37 (in Kilogrammen) o 37 . 109 = 4033 Cal. Nimmt man nun an, dass alles Wasser redu-t wird, so ist zur Zersetzung desselben die Wärmemenge, welche 1 Aeq. hlenstoff liefert, indem es sich mit dem Sauerstoff des Wassers zu Kohlen-yd verbindet. Man hat hiernach

für 1 Aeq. Wasserstoff	34467 Cal.
für 1 Aeq. Kohlenstoff 6 . 2473 oder	14838 „
Zur Umwandlung des Wassers in Wasserstoff und Kohlen-yd sind also erforderlich	19629 Cal.

Um 1 Aeq. Kalkhydrat in Kilogrammen unter Zutritt von 1 Aeq. hlenstoff in Kalk, Wasserstoff und Kohlenoxyd zu zersetzen, braucht man ernach im Ganzen 4033 + 19629 = 23662 Cal. Vergleiche man ese Zahl mit der entsprechenden Zahl für die Zersetzung des kohlensauren alk. Um 1 Aeq. kohlensauren Kalk = 50^k in Kalk und Kohlensäure zu rsetzen, sind erforderlich 50 . 373,5 oder 1875 Cal.

Zur vollständigen Reduction dieser Kohlensäure zu ohlenoxyd durch Aufnahme von 1 Aeq. Kohlenstoff sind ferner öthig 6 . 3134 oder	18804 Cal.
Um 1 Aeq. kohlensauren Kalk unter Zutritt von 1 Aeq. ohlenstoff in Kalk und Kohlenoxyd zu zerseten, sind also im anzen erforderlich . . . . , ...	37479 Cal.

Bei gleicher Quantität von absorbirtem festen Kohlenstoff erfordert ernach das Kalkhydrat zur Zersetzung weniger Wärme, als der kohlensaure alk; da aber der Kohlenstoff energischer auf den Wasserdampf zu wirken heint, als auf die Kohlensäure, weil der Kalk das Wasser erst bei stärkerer itze abgiebt, so mag vielleicht in Wirklichkeit die Zersetzung des Kalk-rdrats nicht weniger Kohle erfordern, als diejenige des kohlensauren Kalks. edenfalls wäre es unrecht, gebrannten Kalk aufzugeben, wenn man nicht gleich alle geeigneten Massregeln ergriffe, um den Wasserdampf aus dem asstrom der Hohöfen zu entfernen. Es wäre zwar selbstverständlich von benso grossem Belange, wenn man den Kalk vor der Kohlensäure schützen önnte; aber dies ist in absoluter Weise nicht möglich, denn unter den asen der Hohöfen befindet sich nothwendig immer Kohlensäure. Man kann ber die Einwirkung derselben verringern, indem man den Kalk in grossen tücken aufgiebt, und besonders indem man ihn sehr stark brennt, um ihn twas zu fritten. In dieser Hinsicht wären die etwas mergeligen oder agnesiahaltigen Kalksteine den reinen vorzuziehen, und der Ringofen zum rennen des Kalks sehr nützlich, weil er ohne grosse Kosten ein starkes nd gleichmässiges Brennen ermöglicht. Wegen der beständigen Gegen-art von Kohlensäure in den Hohöfen wird man die theoretische Ersparniss on wenigstens 10 Proc., welche die Anwendung [illegible] tatt

des Kalksteins auf den ersten Blick zu versprechen scheint, niemal ganz verwirklichen können; man kann sich ihr aber um so mehr nähern, je mehr man den gebrannten Kalk besser vor der Einwirkung von Kohlensäure und Wasserdampf zu schützen sucht. Man muss also den Kalk sehr stark brennen und nicht in kleine Stücke zertheilen, die kohlensäure- und wasserhaltigen Erze rösten und die Koks niemals im feuchten Zustande aufgeben.

Der Verf. glaubt aber, dass, wenn zu jeder Zeit das vorgängige Rösten der wasser- und kohlensäurehaltigen Erze entschiedenere Vortheile dargeboten habe, als das Brennen des Kalksteins, dies einzig in dem Umstande seinen Grund habe, dass das Eisenoxyd nicht, wie der Kalk, die Neigung habe, im Hohofen wieder Wasser und Kohlensäure zu absorbiren.

β) Anwendung der Ringöfen zum Brennen des Kalks. Die erste der oben für die wirklich vortheilhafte Verwendung des gebrannten Kalks in den Hohöfen aufgestellten Bedingungen, wohlfeile Darstellung des gebrannten Kalks, kann durch Benutzung eines Hoffmann'schen Ringofens[1]) zum Brennen des Kalks realisirt werden. Die Brennmaterial-Ersparniss ist bei diesen Oefen beträchtlich. Sie beträgt, wenn man den Kalk in denselben brennt, mehr als 50 Proc. Man braucht nämlich auf 100 Th. Kalkstein nur 6 bis 7 Th. magere Steinkohle, was ungefähr 7 Th. reinem Kohlenstoff entspricht. Da nun, wie oben gezeigt ist, 100^k kohlensaurer Kalk nach der Theorie zur Zersetzung ca. 5^k Kohlenstoff erfordern, so gewähren die Ringöfen mithin beim Brennen des Kalks einen Nutzeffect von $^5/_7$ oder 71,4 Proc. Man sollte in den Eisenhütten nicht nur zum Brennen des Kalks, sondern auch zum Erzrösten und zum Brennen der feuerfesten Steine Ringöfen anwenden. Zum Brennen gewöhnlicher Ziegel braucht man in den Ringöfen nur 4 Proc., zum Brennen feuerfester Ziegel 7 bis 8 Proc. vom Gewicht derselben an guter magerer Steinkohle. Für die Vortheilhaftigkeit der Ringöfen spricht deren rasche Verbreitung, besonders in Deutschland. Zu Ende des Jahres 1869 hatte man nach der Angabe des Hrn. Bourry, Agenten des Hrn. Hoffmann in Paris, schon ca. 600 Ringöfen errichtet, darunter 20 in Frankreich. Die meisten derselben dienen zum Ziegelbrennen, 60 zum Brennen von Kalk und Cement, etwa 10 zum Brennen von Töpferwaaren.

Was die Anwendung der Ringöfen in den Eisenhütten anbetrifft, so hält der Verf. es nach den in den Ziegeleien mit denselben gemachten günstigen Erfahrungen für überflüssig, die Vortheilhaftigkeit der Benutzung von Ringöfen zum Brennen der in den Eisenhütten zu verwendenden Ziegel noch weiter hervorzuheben. Dagegen bemerkt er noch Folgendes über die Vortheile, welche die Anwendung derselben zum Brennen des Kalks und zum Rösten der Erze gewähren würde. Die Wirkung der gewöhnlichen Kalköfen ist sehr ungleichmässig. Oft wird der Kalk an gewissen Stellen zu stark, an anderen Stellen zu schwach gebrannt, und man kann das Brennen nicht reguliren, wie man will. Bei den Ringöfen kann man dagegen nicht nur mittels der Fuchsdeckel den Zug nach Belieben reguliren, sondern auch das Feuer stärker oder schwächer und an allen Stellen gleichmässig machen, in-

---

1) *Vergl. Jahresbericht* 1862 p. 377; 1863 p. 428; 1864 p. 355; 1870 p. 325.

dem man durch die verschiedenen Einfeuerungslöcher mehr oder weniger Steinkohle einschüttet. Man kann daher in den Ringöfen ohne Mühe ein vollständiges und starkes Brennen des eingesetzten Kalks erreichen und braucht dazu, wie bereits erwähnt, nicht mehr als 6 bis 7 Proc. gewöhnliches Steinkohlenklein. Stellt man sich vor einen Hohofen, welcher täglich 40^T Roheisen producirt. Der Bedarf an Kalkstein-Zuschlag für denselben wird pro Tag ca. 25^T betragen. Zum Brennen dieses Kalksteins bedarf man eines Ringofens, dessen Abtheilungen 20 bis 25 kb^m gross sind, und welcher höchstens 25000 Fr. kostet. Ein solcher Ofen wird, indem man beim Betriebe desselben in je 24 Stunden um die Länge einer Abtheilung vorschreitet, jeden Tag gerade die für den Hohofen erforderliche Quantität gebrannten Kalk liefern. Bei den englischen Hohöfen gewährt nun die Anwendung des gebrannten Kalks per Tonne Roheisen eine Ersparniss an Koke von 38^k, und Bell, welcher diese Zahl angiebt, fügt hinzu, dass der dort benutzte Kalk im Allgemeinen unvollständig gebrannt sei. Wenn man also den Kalk vollständig brennt und überdies alle oben angegebenen Vorsichtsmassregeln (Aufgeben trockener Koks und gerösteten Erzes etc.) anwendet, so wird die Ersparniss an Koke per Tonne Roheisen wenigstens 50^k, im Ganzen also per Tag 2000^k betragen. Rechnet man die Tonne Koks zu 20 Fr., so beträgt die Ersparniss demnach per Tag wenigstens 40 Fr. oder pro Tonne Roheisen 1 Fr. Das Rösten der wasser- und kohlensäurehaltigen Erze wird ebenfalls eine gewisse Ersparniss gewähren, wenn es in einem Ringofen ausgeführt wird, und es ist, wie bereits gesagt wurde, unerlässlich, wenn man aus dem vorgängigen Brennen des Kalks den möglichst grossen Nutzen ziehen will.

Eins muss aber hierbei noch hervorgehoben werden. Indem man den Kalk und das Erz für sich glüht, lässt man den Hohofengasen eine höhere Temperatur, als sie sonst zuletzt haben. Man muss also, um nicht Das, was man durch das vorgängige Glühen des Kalks und des Erzes gewinnt, durch vermehrtes Entweichen von Wärme in den Gasen wieder zu verlieren, die Hohöfen erweitern oder erhöhen, wenigstens wenn nicht schon eine Vergrösserung der Gichten ausreichend sein sollte, um die Temperatur der Gichtgase so weit zu erniedrigen, dass sie höchstens 250 bis 300° C. beträgt. Eine einfache Erhöhung der Hohöfen hat, indem sie die Reduction in den oberen Theilen begünstigt, in den Eisenhütten des nördlichen Englands schon für sich allein eine erhebliche Ersparniss veranlasst. Der Verf. bemerkt zuletzt, dass die Herren von Wendel kürzlich in ihren Eisenwerken in Styring (Lothringen) einen Ringofen zum Brennen feuerfester Steine errichtet haben, und fügt hinzu, dass bei grossen Ringöfen die längliche Form vor der kreisförmigen den Vorzug verdiene, weil erstere in der Anlage weniger kostspielig sei.

P. Tunner[1]) giebt Beiträge zur Berechnung der Temperatur in der Verbrennungszone des Eisenhohofens. Bell, Åkermann u. A. nehmen bei ihren Berechnungen an, dass sich im untersten Hohofentheile nur Kohlenoxydgas bilde und gar keine Kohlensäure vorhanden sei, weil die im ersten Momente gebildete Kohlensäure durch die

1) P. Tunner, *Berg- u. hüttenm. Zeit.* 1872 p. 175; Chem. Centrbl. 1872 p. 351.

umgebende weissglühende Kohle sogleich und vollständig in Kohlenoxydgas übergeführt werde. Schinz geht dagegen bei seinen Rechnungen davon aus, dass Kohlensäure und Kohlenoxydgas zu gleichen Theilen gebildet werden. Nach Tunner giebt es indess weder im Hohofen noch im Cupoloofen einen Querschnitt, in welchem nur allein Kohlenoxyd oder blos Kohlensäure zu treffen wäre, sondern es sind beide Gase, abhängig von verschiedenen Umständen, in sehr variirenden Verhältnissen vorhanden, und nach Ausweis von Gasanalysen vermehrt sich im Allgemeinen die Menge der Kohlensäure nach oben hin in Folge der beginnenden Reduction der Eisenerze. Wegen dieses schwankenden Verhältnisses zwischen Kohlensäure und Kohlenoxydgas im Gestelle des Hohofens ist eine genaue Berechnung der darin herrschenden Temperatur ganz unmöglich und es kann einer solchen Berechnung nur insofern eine Berechtigung zuerkannt werden, als dieselbe sich auf die im ganzen Schachtraume producirte Temperatur, sowie auf eine verlässliche Bestimmung der Gichtgase und des aus der Beschickung und dem Brennmateriale entwickelten Antheiles derselben gründet. Nicht zu übersehen ist dabei, was Bell[1]) in seiner Arbeit über den Hohofen vernachlässigt, dagegen Åkermann berücksichtigt hat, dass bei Reduction der Kohlensäure durch Kohle zu Kohlenoxyd auf die Vergasung des Kohlenstoffes Wärme verwendet wird. Bell und Åkermann constatiren die Beobachtungen Tunner's, dass die Reduction des oxydirten Eisens erst vor der unmittelbaren Nähe der Formen ihren Abschluss findet. Während Bell annimmt, dass die ganze Menge der aus dem Zuschlagkalksteine entwickelten Kohlensäure erst bei einer Temperatur austritt, in welcher dieselbe von der umgebenden Kohle in Kohlenoxydgas umgewandelt wird, vernachlässigt Åkermann diesen Einfluss mit der Behauptung, dass nicht zu constatiren sei, wie viel von dieser Kohlensäure in Kohlenoxyd übergehe. Tunner entscheidet sich in dieser Beziehung für Bell's Verfahren, weil dasselbe mehr Detaileinsicht gewährt und ohne Zweifel der grösste Theil dieser Kohlensäure in Kohlenoxydgas übergeführt wird, wie Versuche mit Spatheisenstein, der seine Kohlensäure in etwas niedrigerer Temperatur als Kalk verliert, ergeben haben. Während Bell die zur Reduction des Siliciums erforderliche Wärme ganz vernachlässigt hat, ist dieselbe von Åkermann in Rücksicht gezogen worden; hinsichtlich des Wärmebedarfes zur Zerlegung des mit dem Winde eingeführten Wassergases hat denselben Åkermann gleich bei der Wärmeerzeugung durch die Verbrennung der Kohle mit dem Winde in Abzug gebracht, Bell denselben aber, was mehr Einsicht gewährt, als selbstständige Ausgabepost hingestellt, wodurch der nachtheilige Einfluss des feuchten Windes mehr augenfällig gemacht wird. Als mehr oder weniger fragliche Grössen erscheinen die mit den Gichtgasen abgeführte Wärme, der Wärmeverlust durch Abkühlung der Seitenwände und des Bodens, des Vorherdes, Tümpels und der Formen. Aus alle Dem geht hervor, dass die Wärmeberechnungen derzeit noch nicht mit Genauigkeit durchzuführen sind.

---

1) *Jahresbericht 1869 p. 25*; 1870 p. 22.

L. Bell[1]) äussert sich bezüglich der Fortschritte in der Herstellung der Qualität des Roheisens in folgender Weise. Was auch immer zum Lobe der Fortschritte gesagt werden mag, die während der letzten 50 Jahre beim Eisenhohofenprocess gemacht worden sind, so kann doch behauptet werden, dass sich alle Verbesserungen nur auf zwei Gegenstände beschränken, nämlich auf Erhöhung der Produktion eines Ofens und auf Herabminderung des Verbrauchs an Brennmaterial. Eine höchst wichtige Frage, in der aber wenig oder gar keine Fortschritte gemacht wurden, ist die Verbesserung der Qualität des Produkts. Das Erz wird der Gicht übergeben, und fest an die Förderung der oben erwähnten beiden Factoren haltend, empfangen wir aus dem Herde, was der Ofen uns zu geben geneigt ist, ohne einen Gedanken auf die Möglichkeit zu richten, beiläufig auch irgend welche von den Unreinigkeiten des Roheisens zu beseitigen; in der That, erst in den letzten Jahren ist es vorgekommen, dass ein Eisenschmelzer davon träumte, wie die untergeordnete Qualität seines Produkts der Gegenwart irgend einer bestimmten Unreinigkeit des Metalls zuzuschreiben sei. Es ist wahr, die Anforderungen des Handels haben bisher wenig Aufmunterung gegeben, eine grosse Auslage in der bezeichneten Richtung zu wagen. Die grosse Wohlfeilheit des Eisens ist das Mittel zur Einführung seines Gebrauchs auf tausend verschiedenen Wegen gewesen, zu denen hohe Preise die Thür verschlossen haben würden, und wenn ein besseres Material für höhere Zwecke erforderlich war, so kam man mit weniger Ausgaben dazu, sich eine anerkannt bessere Eisensorte für höhern Preis zu verschaffen, als sich in kostspielige Versuche einzulassen, für jene Zwecke das wohlfeilere und unreinere Eisen von seinen Unvollkommenheiten zu befreien. So war der Stand der Dinge wenige Jahre zuvor, als die Produktionskosten einer Ton Roheisen, frei von Phosphor, wahrscheinlich die des Cleveland-Eisens nicht um 10 Schilling überstiegen, in welchem doch nur 1 oder $1^1/_2$ Proc. von diesem Stoffe enthalten war. Die Einführung des Bessemerstahls zur Herstellung von Eisenbahnschienen, die Nothwendigkeit der Construction unserer Locomotiven und Eisendampfer, die grosse Haltbarkeit mit grosser Leichtigkeit verbinden zu müssen, haben dieses alles geändert. Stahl ist jetzt eine Form, in der das Eisen eine weit grössere Nachfrage findet, und bei der sorgsamen Auswahl ist das zur Darstellung des Bessemerstahls taugliche Roheisen in schnellen Zügen von 60 Schilling bis beinahe auf 6 Pfd. Sterling pro Ton gestiegen, was fast das Doppelte von dem Preise ist, für welchen das Roheisen aus Cleveland-Eisenstein hergestellt werden kann. Die Grenze der Produktion des Roheisens für den Bessemerprocess liegt in dem Mangel an Erzen, die ganz frei von Phosphor sind. Die Hämatit-Roheisensorten Englands sind bei diesen plötzlich eingetretenen gesteigerten Anforderungen doppelt im Preise gestiegen, und Speculationen aller Art wenden sich Spanien zu, wo noch vor wenigen Monaten von der Landes-Regierung ganze Landstrecken ohne alle Zahlung abgegeben wurden,

---

1) L. Bell, *Journ. of the Iron and Steel* Institute 1872 Vol. I. 2 p. 88; Berg- *u. hüttenm. Zeit. 1872 p. 286.*

jetzt aber zu hohen Preisen verkauft werden. Dies mag seine Bestätigung erhalten und eben so mag sich auch die Wahrnehmung bestätigen, dass der Phosphor, den das Eisen enthält und der den Zusammenhang der Theile desselben lockert, der Befähigung der Männer der Wissenschaft Trotz bietet; aber es mag in Erinnerung gebracht werden, dass die jährliche Production von Eisen aus Cleveland-Eisenstein allein 600,000 Centner Phosphor enthält, der für Agriculturzwecke als düngende Phosphorsäure über 6,300,000 Mark Reichswährung werth ist, und dass die Differenz im Geldwerth zwischen Cleveland- und Hämatiteisen nicht weniger als 80 Millionen Mark beträgt, die hauptsächlich der Gegenwart von Phosphor, über 5 Millionen Mark im Werthe, zuzuschreiben ist. Das Pattinsoniren lässt nicht einen Theil Silber in 100,000 Theilen Blei; der Bessemer-Converter nimmt fast alles phosphorfreie Eisen in Anspruch und von dem Uebrigen wird $^{9}/_{10}$ durch die Puddelöfen verbraucht. Es mag schwierig sein, aber lassen wir es nicht unbeachtet, was es für ein Erstaunen im Geiste der Chemiker erregen würde, wenn morgen ein einfacher und weniger kostspieliger Process bekannt gemacht würde, der die Scheidung des Eisens und des Phosphors bewerkstelligte, so dass nur ein Theil von dem letzteren in 5000 Theilen des ersteren gefunden würde; und jetzt, wo eine solche Anregung zur vermehrten Anstrengung vorliegt, mögen wir uns versichert halten, dass die geistigen Kräfte besonders befähigter Personen auf die Lösung einer Frage von so hoher nationaler Wichtigkeit gerichtet sein werden.

D. Forbes[1]) beschreibt in einer längeren Abhandlung die Darstellung von Spiegeleisen. Wir theilen dieselbe im Auszuge mit. Die Wichtigkeit der leichten Beschaffung von Spiegeleisen für die Verwendung desselben beim Bessemer-Processe wurde von den britischen Stahlfabrikanten erst dann vollkommen gewürdigt, als der Ausbruch des deutsch-französischen Krieges den Bezug dieses Artikels, welcher damals am Ost-Ufer des Rheines, in Westphalen und Nassau erzeugt wurde, für einige Zeit gänzlich abschnitt. Dieser Umstand führte zu dem erfolgreichen Versuche, Spiegeleisen auf den Ebbw Vale-Eisenwerken zu erzeugen und leitete die Aufmerksamkeit vieler anderer britischer Stahlfabrikanten auf diesen Gegenstand. In Folge dessen wurden an den Verfasser viele Anfragen gemacht, welche sich auf die Erzeugung des Spiegeleisens auf dem Continente bezogen, und deshalb beabsichtigt derselbe hiermit über die Erfahrungen, welche er bei seinen neuerlichen Besuchen in Deutschland und Schweden über diesen Gegenstand sammeln konnte, einen kurzen Bericht mitzutheilen, der jedoch nur sehr unvollständig sein kann, da diese Fabrikation in den Schleier des Geheimnisses gehüllt wird und die Arbeitsdetails möglichst verheimlicht werden.

Spiegeleisen wird gegenwärtig im grossen Maassstabe in Deutschland, Russland und Schweden erzeugt, und sonderbarer Weise sind die Erze, aus denen es reducirt wird, in jedem dieser Länder von sehr verschiedenem und

---

1) D. Forbes, Journ. of the Iron and Steel Institut. 1872. February, *p. 172; Oesterr. Zeitschrift* für Berg- und Hüttenwesen 1872, Nr. 23 u. 24; Dingl. *Journ. CCV p. 220; Polyt. Centr.* 1872 p. 864.

besonderem Charakter. In Deutschland wird es bloss aus manganhaltigem Spatheisenstein erzeugt; in Russland reducirt man es auf eisenhaltigen Manganoxyden, und in Schweden erhält man es durch Schmelzen einer Mischung von Knebelit und manganhaltigem Granat, welche beide Minerale combinirte Silicate von Eisen und Mangan sind. In einem Punkte stimmen jedoch alle diese Erze überein, nämlich dass die Eisen- und Manganoxyde derselben, wenn sie nicht in wirklicher Verbindung als combinirte Carbonate oder Silicate auftreten, jedenfalls in einer sehr innigen Mischung erscheinen und hierin liegt einer der wichtigsten Punkte dieser Fabrikation, denn wo immer reine Manganerze der gewöhnlichen Beschickung des Hohofens zugesetzt wurden, in der Hoffnung, manganreiches Spiegeleisen zu erhalten, war dies entweder ganz erfolglos oder nur ein kleiner Bruchtheil des zugesetzten Mangans verband sich mit dem Eisen, und der grösste Theil des Mangans wurde mit der Schlacke abgeführt; wenn man daher manganreiches Roheisen erzeugen will, so ist es erforderlich, das Mangan in Form einer stark eisenhaltigen Verbindung der Beschickung zuzusetzen, wodurch der Process der Reduction erlichtert wird, indem eine Mischung der beiden Oxyde des Mangans und Eisens viel leichter in den metallischen Zustand übergeführt wird und so in den Stand gesetzt wird, sich mit dem Eisen der übrigen Beschickung zu vereinigen, als dies bei dem Manganoxyde allein der Fall ist, welches, wenn nicht die Hitze äusserst gross und die reducirende Wirkung des Ofens nahezu vollkommen ist, eine grosse Geneigtheit hat, in Form eines Silicates in die Schlacke überzugehen, aus der es dann gar nicht oder nur mit grosser Schwierigkeit wieder erhalten werden kann. — Die Oryde des Mangans sind bekanntlich viel weniger leicht reducirbar und erfordern mehr Zeit und viel höhere Temperaturen als jene des Eisens, und aus dem bereits Gesagten folgt, dass bei der Erzeugung von Spiegeleisen folgenden Punkten besondere Aufmerksamkeit zugewendet werden sollte: 1) Das als Manganquelle benutzte Mineral soll selbst stark eisenhaltig sein, um die Reduction eines möglichst grossen Antheiles von dem darin enthaltenen Mangan zu erleichtern und sicher zu stellen. 2) Die Beschickung des Ofens soll sehr basisch sein, d. h. man soll einen Ueberschuss von Kalkstein oder besser von gebranntem Kalke anwenden. 3) Der Gang des Ofens sollte viel langsamer sein, als beim gewöhnlichen Schmelzprocesse, um der Reduction der Manganoxyde mehr Zeit zu gewähren. 4) Die Ofentemperatur sei so hoch als möglich; man verwende möglichst heissen Wind, und da Koks eine stärkere Windpressung zulassen und eine grössere Hitze entwickeln, sind sie der Holzkohle bei dieser Fabrikation vorzuziehen.

Das zu Nischne Tagilsk in Russland erzeugte Spiegeleisen wird mit Holzkohle verschmolzen und ist seiner Güte wegen bekannt; es wird reducirt aus einer Mischung einheimischer Eisenoxyde, welche selbst etwas Mangan enthalten, und eisenhaltigem Braunit, der etwa 40 Procent metallisches Mangan mit 10 Procent metallischem Eisen in inniger Mischung enthält.

Um den Mangangehalt von grauem Roheisen, welcher bereits 1,2 Proc. betrug, zu erhöhen und dadurch ein Spiegeleisen zu erhalten, wurden Versuche in *Wotkinski angestellt, indem* man dieses Roheisen in einem Cupol-

ofen umschmolz und dabei 12—15 Proc. reines natürliches Manganoxyd (Manganit oder Pyrolusit) zusetzte. Das Resultat war ein Spiegeleisen, welches 5—6 Proc. metallisches Mangan enthielt. In Schweden wird Spiegeleisen in mehreren Districten, hauptsächlich aber zu Schisshyttan und Ramshyttan in Dalekarlien erzeugt, wo man es durch Schmelzung einer Mischung von Knebelit und manganhaltigen Granaten erhält, welche durchschnittlich etwa 42 Proc. Eisen und 13 Proc. Mangan enthält. Die Schmelzung erfolgt in einem Hohofen von 47 Fuss Höhe mit 2 Formen und mit so heissem Winde als man aus einem Apparate mit gusseisernen Röhren erhalten kann. Der angewendete Brennstoff ist eine Mischung von gleichen Theilen Holzkohle und Koks, und das Erz wird mit 30 Proc. seines Gewichtes von Kalkstein gattirt. Das Erz enthält häufig sichtbare Verunreinigungen von Bleiglanz, Eisenkies und Zinkblende, aber es ist erwiesen, dass im Spiegeleisen kein Schwefel zu finden ist, obgleich die Schlacke, welche bei gutem Ofengange eine eigenthümlich gelblich grüne Farbe hat, 4 Proc. Schwefel und bis zu 16 Proc. Manganoxyd enthalten soll.

Das gewöhnliche Spiegeleisen von Schisshyttan ist dem gewöhnlichen deutschen Producte überlegen und enthält durchschnittlich 13 Proc. Mangan mit circa 4 Proc. Kohlenstoff (oder 5 Proc. Kohlenstoff u. Silicium). Gelegentlich steigt der Mangangehalt bis zu 17 Proc. Mr. Reiller theilte dem Verfasser mit, dass er einmal ein Produkt erzeugte, welches 15 Proc. Mangan mit nur 2,5 Proc. Kohlenstoff enthielt, aber dass dasselbe ein ganz verschiedenes Aussehen hatte und dass man demselben nicht den dem Spiegeleisen eigenthümlichen krystallinisch blätterigen spiegelnden Bruch geben konnte, und dass dieses Eisen in Folge dessen auf dem Markte mit einem Vorurtheile von den Kunden betrachtet wurde, welche bloss nach dem Aussehen urtheilen. Er constatirte auch, dass es ihm kürzlich gelungen war, ein Roheisen zu erzeugen, welches sogar 23 Proc. Mangan bei nur 2 Proc. Kohlenstoff enthalten habe. Eine solche Legirung würde einen bedeutenden Fortschritt darbieten, da jene Einwendungen gegen den Gebrauch des Spiegeleisens hierdurch entfielen, welche darin ihre Begründung haben, dass Letzteres wegen seines grossen Kohlenstoffgehaltes (4—5 Proc.) weniger für die Erzeugung sehr weicher Gattungen Bessemer Stahles geeignet ist. Es zeigt sich, dass wenn der Mangangehalt des Roheisens einen gewissen Grad übersteigt, dann der Kohlenstoff desselben ein Bestreben hat, sich zu vermindern, und Henderson von Glasgow gab dem Verfasser auf seine Anfrage hierüber zur Antwort: „Es ist eine erwiesene Thatsache, dass sich der Kohlenstoff vermindert in dem Verhältnisse, wie sich das Mangan in den Legirungen des Eisens vermehrt, so dass bei 30 Proc. Mangangehalt der Kohlenstoffgehalt auf 0,25 oder 0,40 Proc. herabsinkt. Im Bergwerksdistrict von Filipsted in Schweden theilte uns Bergmeister Sjoergren mit, dass zahlreiche Versuche, Spiegeleisen durch Zusatz von inländischen Manganoxyden (besonders Hausmannit, welcher 72 Proc. Mangan enthält und in diesem Districte reich vorhanden ist) zu erzeugen, fehlschlugen, indem das erhaltene Eisen nicht mehr als 4 Proc. Mangan enthielt und der Ueberschuss dieses Metalls unabänderlich in die *Schlacke überging. Wir hörten*, dass eine beträchtliche Quantität Hausmannit

im Laufe des letzten Sommers nach Sheffield ausgeführt worden war, um dort in den Stahlfabriken verwendet zu werden.

Die deutsche Spiegeleisenfabrikation, welche weitaus die grösste ist, wird hauptsächlich im nördlichen Theile Nassaus und im Süden Westphalens betrieben. Die zur Erzeugung des Spiegeleisens verwendeten Erze finden sich in Erzgängen, welche die clevonische Formation am östlichen Ufer des Rheines durchstreichen. Es sind Spatheisensteine, welche Eisencarbonate in inniger Mischung mit wechselnden Mengen von Mangancarbonaten sind. Sie enthalten ferner mehr oder weniger Kupfer- und Eisenkies, gelegentlich Spuren von Bleiglanz und Zinkblende und häufiger Beimischungen von Quarz, welcher so gut als möglich mit der Hand ausgehalten wird, nachdem das Erz geröstet ist, wo der Quarz leichter vom Auge unterschieden wird, da er weiss bleibt, während das Eisenerz durch Oxydation rothbraun geworden ist. Die folgenden Analysen zeigen die chemische Zusammensetzung der Erze von drei der hauptsächlichsten Gruben:

	Stahlberg	Kirschenbaum	Huth
kohlensaures Eisenoxydul .	74,47	76,04	75,39
kohlensaures Manganoxydul	17,08	13,50	18,20
kohlensaurer Kalk . . .	1,34	1,13	1,50
kohlensaure Magnesia . .	5,75	7,87	5,08
unlöslicher Rückstand . .	1,08	0,95	0,18
	99,72	99,49	100,35
Procentgehalt an Eisen . .	41,70	42,58	42,21
„ an Mangan .	8,16	6,46	8,70

Vor dem Schmelzen werden diese Erze in 18—20 Fuss hohen Oefen mit zwei über einander befindlichen Rosten geröstet, die Oefen werden mit Koksklein und Erz gefüllt, wobei 8,4 Kubikfuss Koks auf $2^1/_2$ Tonnen Erz kommen und das Ganze vom unteren Roste aus entzündet. Das Erz jedes Ofens (7 Tonnen) wird täglich einmal ausgezogen durch eine Oeffnung, welche durch Herausnehmen einiger Stäbe des oberen Rostes entsteht. Der Zweck dieses Röstens, wobei das Erz $^1/_3$ seines ursprünglichen Gewichtes verliert, ist, die Kohlensäure aus dem Erze auszutreiben und in Kohlenoxyd umzuwandeln; auch wird hierdurch, wie schon erwähnt, der Quarz leichter erkennbar gemacht. Auf den Hohöfen zu Lohe, welche der Köln-Musener Gesellschaft gehören, ist der Brennstoff entweder Holzkohle oder Koks allein oder häufiger eine Mischung von beiden. Die aufgegebenen Gichten sind bei Holzkohle allein: 1035 Pfund geröstetes Erz mit 180 Pfund Kalkstein zu je 30 Kubikfuss Holzkohle, die hauptsächlich Buchen- und Eichenkohle ist; mit Koks allein ist die Gicht 2197 Pfund geröstetes Erz, 602 Pfund Kalkstein und je 42 Kubikfuss Koks; und bei gemischtem Betriebe war die Gicht 1233 Pfund geröstetes Erz mit 360 Pfund Kalkstein zu je $10^1/_2$ Kubikfuss Koks gemischt mit 20 Kubikfuss Holzkohle. In der Regel pflegten 40 solche Gichten in 24 Stunden niedergeschmolzen zu werden, also 1700—1800 Centner per Woche. Die Dimensionen des Hohofens sind: ganze Höhe 43,4 Fuss; von der Herdsohle zu den Formen 2,1 Fuss; Höhe des Gestelles 4,3 Fuss; Tiefe der Rast 9,6 Fuss; vom Kohlensack bis zur Gicht 28,5 Fuss. Der Durchmesser des cylindrischen Gestelles war 4,3 Fuss

jener des Kohlensackes 11,3 Fuss und der Durchmesser bei der Gicht 5,3 Fuss; die Gicht war geschlossen. Die Windtemperatur war niedriger als sie sein sollte, nämlich selten über 300 ° C. Der Wind wird durch drei Formen eingeführt. Entsprechend der Natur des benutzten Brennstoffes variirt der Durchmesser der Formen von 16,6 bis 21 Linien und die Windpressung von 16 bis 22 Linien Quecksilbersäure.

Es zeigt sich durch Erfahrung, dass die eigenthümliche blätterige Textur des Spiegeleisens mehr vom Gehalte an Kohlenstoff als vom Mangangehalte abhängt, denn bei sehr hohem Procentsatz des letzteren ist diese krystallinische Struktur nicht stärker, wenn überhaupt so stark ausgebildet als bei niedrigem Mangangehalt. Diese Struktur ist auch besser ausgebildet, wenn das Eisen nach dem Abstich mit Schlacke bedeckt wird, um es langsamer abkühlen zu lassen, aus welchem Grunde man gewöhnlich eine grössere Quantität von Schlacke sich im Ofen ansammeln lässt, um damit den Abstich zu bedecken. Ist das Eisen kohlenstoffarm, so ist jener Theil des Gusses, welcher unter der Schlacke abkühlte, immer von mehr blätteriger Textur, als der nicht so bedeckte, aber wenn das Eisen nicht so kohlenstoffreich ist (etwa 5 Proc. enthaltend), so ist wenig Unterschied bemerkbar. Es sei daher rathsam, das Eisen so schnell als möglich aus dem Ofen rinnen zu lassen, da, wenn dies nicht geschieht, es sich häufig ereignet, dass das Eisen nicht die gewünschte blätterige Textur zeigt; wenn der Mangangehalt im Eisen sehr gross ist und das Eisen sehr heiss abgestochen wird, zeigt sich an der Oberfläche des Gusses eine starke Oxydation mit Flammen-Entwickelung. Um gute Resultate zu erhalten, wird auf diesen Werken für einen langsamen Hohofengang Sorge getragen, damit das manganhaltige Erz so lange als möglich einer mächtigen reducirenden Wirkung ausgesetzt ist und so viel Mangan als möglich gleichzeitig mit dem Eisen reducirt wird, zu welchem Zwecke eine starke Windpressung, sehr heisser Wind und eine sehr basische Beschickung erforderlich sind; man darf die Verbrennungszone nicht (wie dies gelegentlich in Westphalen der Fall ist) sich zu hoch über die Formen erheben lassen, und sollte dies stattfinden, so sind die gewöhnlich gebrauchten Hülfsmittel: Verminderung der Windpressung und Gichtung des Erzes in einem feineren Grade der Vertheilung, sowie Benetzung desselben mit Wasser; in Westphalen schreibt man diesen Fall gewöhnlich dem Umstande zu, dass die Holzkohlen oder die Koks von schlechterer und grösserer Textur sind als gewöhnlich. Koks kommen immer mehr und mehr in Gebrauch und werden jetzt auf Charlottenhütte, welche allein fast die Hälfte des in diesem Distrikte erzeugten Spiegeleisens producirt, ausschliesslich angewendet. Alle Berichte stimmen überein, dass sie sowohl der Holzkohle als der Mischung von Holzkohle und Koks weit überlegen sind, vorausgesetzt, dass sie von guter Qualität und frei von Schwefel sind, und es ist erwiesen, dass man bei Anwendung von Koks einige Procente mehr Mangan in das Spiegeleisen bringen kann, als wenn dieselbe Bechickung mit Holzkohle geschmolzen wird, und aus diesem Grunde sind Koks besonders geeignet, manganreiche Erze zu verhütten. — Es ist ferner erwiesen, dass die Versuche, welche in diesem Distrikte gemacht wurden, den Mangangehalt im Spiegeleisen durch Zusatz von Manganerzen zur Beschickung

zu erhöhen, keinen Erfolg gehabt haben, und dass das zugesetzte Mangan grösstentheils in die Schlacke ging. Spiegeleisen, welches dem Auge anscheinend einen ganz identischen Bruch bietet, kann ungeheuer in seinem Mangangehalte variiren und in der Praxis sollte jeder Guss oder Abstich für sich geprüft werden. Dieses geschieht jedoch im Siegener Distrikte nicht, wo man den Mangangehalt des Spiegeleisens gewöhnlich mit durchschnittlich 10 Proc. angiebt, während die Analyse einen wirklichen Gehalt von 7—11 Proc. ergiebt. Folgende Analysen zeigen die chemische Zusammensetzung von Spiegeleisen aus diesem Distrikte, welches mit Koks erzeugt wurde:

	Hamm	Hochdahl
Kohlenstoff .	4,129	5,04
Silicium . .	0,458	0,41
Schwefel . .	0,015	0,08
Kupfer . .	0,291	0,16
Mangan . .	8,706	7,57
Eisen . . .	85,929	86,74
	99,528	100,00

Die Erzeugungskosten für Spiegeleisen auf dem Hohofen zu Lohe, basirt auf die Arbeit einer Woche bei gemischtem Betriebe (Koks mit Holzkohle gemischt) stellten sich im Jahre 1869 annähernd auf 11 Thaler pro 1000 Zollpfund.

H. Caron[1]) stellte Versuche an über die Natur des krystallinischen Eisen[2]). Gegenüber der vielfach vertretenen Ansicht, dass das Schmiedeeisen durch Schwingungen, denen es ausgesetzt ist, krystallinisch und brüchig werde, bemerkte der Verfasser, dass die auf den Eisenbahnen gemachten Versuche, namentlich de Sénarmont's und le Chatelier's gezeigt haben, dass die Achsenbrüche sich stets entweder durch die schlechte Form der Stücke oder durch die schlechte Beschaffenheit, welche das Eisen schon vor seiner Verwendung hatte, erklären lassen. Ebenso ungerechtfertigt sei die Ansicht, dass das Stabeisen in Folge des Einflusses der Winterkälte krystallinisch und brüchig werde. Dieselbe habe ihren Ursprung ebenfalls in dem krystallinischen Ansehen der Stabeisenstücke, der Achsen oder anderer Theile, welche unter den erwähnten Temperaturverhältnissen gebrochen sind. Dass im Winter mehr Achsenbrüche auf den Eisenbahnen vorkommen, dass Knochenbrüche bei Menschen und Thieren im Winter häufiger sind als im Sommer sei unbestreitbar; aber die Ursache dieser Unfälle beiderlei Art können sehr wohl in der grösseren Härte des Bodens und in der Steifheit der Gelenke liegen, somit in den stärkeren Stössen, welche die betreffenden Theile auszuhalten hatten. Nichts berechtigte zu der Annahme, dass die in den gebrochenen Eisenstücken nachgewiesene Krystallisation die Folge einer Temperaturerniedrigung sei. Uebrigens müsse man dann auch annehmen und beweisen, dass ein z. B. bei — 20 ° C. krystallinisch gewordener Eisenstab bei + 20 ° seine sehnige Textur wieder annehme. (Ganz ähnlich wie Caron spricht sich auch John Percy in seiner Metallurgie über diesen Gegenstand

1) H. Caron, Compt. rend. LXXIV p. 662; Monit. scientif. 1872 Nr. 363, p. 270; Dingl. Journ. CCIV p. 213; Polyt. Centr. 1872 p. 516; Deutsche Industriezeit. 1872 p. 215.

2) Vgl. Jahresbericht 1861 p. 36 u. 37; 1862 p. 44.

aus. Die Red.) Um die Wirkung der Kälte auf das Eisen nachzuweisen, hat Caron noch folgende Versuche angestellt. Mehrere Stücke eines guten Stabeisens wurden in der Eisfabrik von C. Tellier zu Auteuil über vier Monate lang Temperaturen ausgesetzt, welche von 0 ° bis — 18 ° C. variirten; andere blieben während der grossen Kälte des vorigen Winters, d. h. bei einer Temperatur von ungefähr — 20 ° C., an freier Luft liegen. Caron versuchte, diese Stäbe unter verschiedenen Umständen, sowohl in kaltem Zustande, als auch nachdem sie sich wieder bis auf mehrere Grade über Null erwärmt hatten, zum Brechen zu bringen. Sämmtliche Proben erhielten sich in Bezug auf Widerstand dem ursprünglichen Stabe gleich und liessen von krystallinischem Gefüge nichts wahrnehmen. Allerdings verwendete Verf. zu seinen Versuchen stets nur gutes Stabeisen; Eisen von schlechter Beschaffenheit verhält sich anders und die Zerbrechlichkeit von schlecht gefrischtem Eisen wird durch die Einwirkung der Kälte merklich vermehrt. Ueberhaupt kann man nach dem Verf. überzeugt sein, dass, wenn ein Eisenstab in Folge einer Erschütterung, einer Belastung etc. bricht, und auf dem Bruche krystallinische Textur zeigt, diese Textur schon vorher vorhanden war; in der Regel war sie die Folge einer fehlerhaften Fabrikation, aber niemals wurde sie durch die mechanische Arbeit oder durch die Kälte veranlasst, welche das Stück nach seiner Anfertigung auszuhalten hatte. Wird dies als richtig zugestanden, so ergiebt sich, dass eine wahrhafte Garantie für die Güte einer grösseren Anzahl Schmiedestücke gleicher Art nicht dadurch erhalten werden kann, dass vier bis fünf Procent dieser Stücke einer Gewaltprobe unterworfen werden, da das Ausschmieden der Stücke nie mit derselben Sorgfalt oder bei derselben Anfangs- und Vollendungstemperatur ausgeführt wird, ganz abgesehen von den bei der Darstellung des Stabeisens begangenen Fehlern und Nachlässigkeiten. Es kann demnach selbst bei Verwendung von Materialien guter Qualität vorkommen, dass gerade die der Probe unterworfenen Schmiedestücke die durchschnittliche Festigkeit der Gesammtmasse der Stäbe nicht repräsentiren.

Ueber die Zusammensetzung zweier krystallisirter Roheisen macht C. Rammelsberg[1]) Mittheilungen. Beim Bruch einer Schienenwalze auf der Henrichshütte bei Hattingen a. d. Ruhr fand sich das Roheisen theilweise krystallisirt, und zwar in deutlichen Aggregaten regulärer Octaeder, welche oberflächlich in den lebhaftesten Farben bunt angelaufen sind. Der Verfasser hat eine Probe dieses Eisens analysirt. Das specifische Gewicht desselben ist 7,285, und die elektro-negativen Bestandtheile sind:

Graphit	1,121	Proc.
Kohlenstoff	1,963	„
Silicium	1,537	„
Schwefel	0,113	„
Phosphor	0,041	„

Hier ist das Atomverhältniss dieser Elemente und des Eisens = 1 : 7,6.

1) C. Rammelsberg, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 430; Berggeist 1872 Nr. 61 p. 393; Berg- u. hüttenm. Zeit 1872 p. 252; Dingl. Journ. CCIV p. 479; Polyt. Centr. 1872 p. 753; Chem. Centralbl. 1872 p. 443; *Chemic. News 1872 Nr. 665 p. 287:*

Auch in dem krystallisirten Roheisen von Gleiwitz ist es = 1 : 7,9; allein in dem von der Lölling in Kärnthen ist es = 1 : 12, in dem von Rothehütte am Harz und dem von Lauchhammer, welche der Verfasser früher untersuchte, = 1 : 19 und 1 : 21. (S. des Verf.'s Lehrbuch der Metallurgie, S. 104.) Sieht man vom Schwefel ab, so verhalten sich die Atome von

	P : Si : C	Si : C
Henrichshütte	1 : 42 : 126	1 : 3
Lölling	1 : 43 : 100	1 : 2,3
Rothehütte	1 : 32 : 8	4 : 1
Lauchhammer	1 : 3 : 2,4	1,3 : 1

Der Verfasser hat schon früher seine Ansicht über die Natur des Roheisens als einer isomorphen Mischung der einzelnen Elemente ausgesprochen und die Annahme bestimmter Carburete zu widerlegen gesucht. Er erinnert daran, dass das Eisen an sich, gleichwie Kohlenstoff, Silicium und Phosphor regulär krystallisirende Elemente sind. Karsten hat bekanntlich zuerst gezeigt, dass das graue Roheisen einen Theil Kohlenstoff in der Form von Graphit enthält, während im weissen Roheisen sämmtlicher Kohlenstoff mit dem Eisen verbunden ist und beim Auslösen in Säuren in Form von Kohlenwasserstoffen entweicht. Dass aber diese Behauptung nicht streng richtig ist, haben C. Bromeis und der Verfasser nachgewiesen, und zwar gerade an dem ausgezeichnetsten weissen Roheisen, dem Spiegeleisen. So macht z. B. in demjenigen von Mägdesprung der Graphit 16,5 Proc., in dem von Lohhütte derselbe fast 28 Proc. des gesammten Kohlenstoffgehaltes aus. Bei dieser Gelegenheit führt der Verfasser zugleich die Analyse eines weissstrahligen Roheisens aus der Freisenbrucher Hütte (Neu-Schottland) an. Dieses Roheisen ist ebenfalls krystallisirt, jedoch nicht so deutlich wie das zuvor erwähnte. Es war bei einer Betriebsstörung unter Schlacke sehr langsam erstarrt und hat dabei eine ausgezeichnet gestrickte Form erhalten, wie sie bei regulär krystallisirten Körpern nicht selten ist. Sein spec. Gewicht ist = 7,617; es ist also weisses Roheisen; sein Graphitgehalt ist ein Minimum. Die Analyse gab:

Kohlenstoff	2,820	Proc.
Silicium	0,334	„
Phosphor	0,986	„
Schwefel	0.	

In diesem Roheisen sind C, Si, P : Fe = 1 : 7, und

P : Si : C	Si : C
= 1 : 4,3 : 84	1 : 19,5

Es würde das erste Beispiel dieses weissen Roheisens in regulärer Form sein.

E. Sidot[1]) hat ein neues krystallisirtes Phosphoreisen entdeckt, welches in hohem Grade magnetische Eigenschaften besitzt. Zur Darstellung desselben leitet man überschüssigen Phosphordampf über Clavierdraht, welcher sich in einem zum Hellrothglühen erhitzten Porzellanrohr befindet. Bei dieser Temperatur verbindet sich der Phosphor mit dem Eisen

1) E. Sidot, Compt. rend. LXXIV p. 1425; Dingl. Journ. CCV p. 118.

sehr bald zu einem spröden, ziemlich leicht schmelzbaren Phosphoreisen von metallischem Ansehen. Sidot hat, um eine grössere Menge von dieser Verbindung in möglichst reinem Zustande zu erhalten, diesen Versuch mehrmals wiederholt. Nachdem er auf diese Weise über 1 Kilogramm der Substanz gesammelt hatte, erhitzte er dieselbe, um einen Theil des Phosphors zu verjagen und die Verbindung auf einen niedrigeren Grad der Phosphorirung zu bringen, in einem gewöhnlichen Schmelztiegel mehrmals bis zum Glühen, dann goss er die geschmolzene Masse in einen Röstscherben aus, welcher vorher, um sein Zerspringen zu vermeiden, stark vorgewärmt wurde. Nach dem Erkalten bildet dieses Phosphoreisen eine metallische Masse vom Ansehen des Roheisens, beim Zerschlagen zeigt sich das Innere mancher Stücke mit sehr schönen Krystallen bekleidet, welche quadratische Prismen sind und bis ein Centimeter Länge erreichen. Ihre Farbe ist stahlgrau, meist aber sind sie bunt angelaufen, ihre Härte ist sehr bedeutend, derjenigen des Stahles gleich kommend. Die Zusammensetzung dieses Phosphoreisens entspricht der Formel Fe_4P; denn dasselbe enthält, als Mittel aus den sehr nahe mit einander übereinstimmenden Resultaten zweier Analysen:

	Gefunden:	Berechnet:
Phosphor ,	12,0	12,1
Eisen . . .	87,3	87,9

Ausserdem ist eine geringe Menge (0,5 Proc.) Silicium zugegen, welches von dem verwendeten Eisen oder dem Porzellanrohre. oder auch von dem Tiegel herrührt, worin das Phosphoreisen mehrmals geschmolzen wurde. Bisher ist nach Sidot ein Phosphoreisen von der im Vorstehenden augegebenen Zusammensetzung nicht bekannt. Die eisenreichste Verbindung dieser Art, welche bis jetzt dargestellt wurde, ist das Phosphür Fe_3P, welches Hooslef erhielt, indem er das Phosphoreisen FeP unter einer Decke von Borax stark erhitzte. Diese Verbindung ist aber nicht magnetisch und wurde in Form eines spröden Regulus mit körnigem Bruche erhalten, wogegen Sidot's Phosphür deutlich krystallisirt ist.

H. Larkin, A. Leighton und W. White[1]) liessen sich (für England) folgende merkwürdige Methode der Darstellung von Eisen und Stahl patentiren. Die Erze werden in Salzäure gelöst, die Lauge wird eingedampft bis Chlorürkrystalle zum Vorschein kommen, die man durch Wasserdampf, Sauerstoff etc. in Oxyd überführt und das Oxyd dann zu Metall reducirt!

Zur Darstellung von Spiegeleisen soll man nach Leffler[2]) (vergl. Peters) das geschmolzene Roheisen über ein erhitztes Gemenge von Koks oder Holzkohle und eine manganhaltige Eisenmenge fliessen lassen.

Nach einem englischen Patente auf den Namen Lake für R. Eaton[3])

1) H. Larkin, A. Leighton und W. White, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 161.

2) Leffler, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 397; Chem. Centr. 1872 p. 400.

3) *R. Eaton, Berichte* der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 440.

stellt man **Eisen** dar, indem man gepulverte Eizenerze mit Kochsalz und reine flüssige Kohlenwasserstoffe wie Petroleum mengt und erhitzt (! d. Red.)

Zur Darstellung **homogener Eisen- und Stahlsorten** wird nach P. A. **Dormoy**[1]) (in Paris) das mit Kohlen vermengt geschmolzene Rohmaterial bei Weissgluth in kaltes Wasser gebracht und das spröde Metall zerkleinert. Die Stücke werden mechanisch sortirt und gleichartige Theile wieder in eine Masse verarbeitet.

J. C. **Ridley**[2]) will **Eisen** (u. Stahl) **raffiniren** durch Zusatz von Blei oder reiner Bleisalze zum geschmolzenen Eisen.

Nach A. **Parker**[3]) soll man dem geschmolzenen Eisen zum Zwecke der **Raffination** Nickel oder Kupfer oder eine Legirung beider zusetzen.

Crossley[4]) berichtet über die **Darstellung des Hämatitroheisens in England**. Während die oolithischen Erze des Clevelanddistrictes leichtflüssig sind, bieten die strengflüssigeren Hämatiterze mehr Schwierigkeiten bei der Verhüttung dar. Erfahrungsmässig geben Oefen für letztere die besten Resultate, wenn sie bei 50—55 Fuss Höhe etwa 15 Fuss Kohlensackweite und 9000—10000 Cubikfuss Inhalt besitzen. Die grösseren Oefen von Askam-in-Furness, 67 Fuss hoch, 19 Fuss im Kohlensack und 18 Fuss an der Gicht mit bei 13,000 Cubikfuss Volumen, arbeiteten Anfangs wegen zu engen Aufgebetrichters von $7^1/_2$ Fuss Weite nicht besonders, gehen aber besser, seitdem letztere auf $12^1/_2$ Fuss erweitert worden. Ein solcher Ofen producirt wöchentlich 400—460 Tons Roheisen. Die Gasentziehung mittels Doppeltrichters, wie in Cleveland, ist nur auf wenig Werken angewandt, indem sich bei halboffener Gicht sorgfältiger chargiren lässt, was bei der grossen Festigkeit der Erze von Wichtigkeit ist. Die Gichtgase enthalten wenig Kohlensäure in Folge eines angewandten grossen Ueberschusses an Brennmaterial. Neuerdings versucht man zu Askam einen 75 Fuss hohen Ofen mit 23 Fuss Durchmesser im Kohlensacke und 14 Fuss Gichtöffnung, indem man die in Cleveland gemachten Erfahrungen auch hier anwenden will. Das Haupterz enthält 58,10 Proc. Eisen und 15,5 Proc. Kieselsäure, irisches Zuschlagserz 17—50 Proc. Eisen; die Schlacke 38 Proc. Kieselsäure, 10 Proc. Thonerde und 42 Proc. Kalkerde; das Roheisen 2,7—3,9 Graphit, 0,109—1,222 chem. geb. Kohlenstoff, 0,004—0,031 Schwefel und Phosphor.

Riley[5]) theilt seine Ansichten mit über die **Constitution von Roheisen und Stahl**. Die Kohle bildet keine bestimmte Verbindung mit dem Eisen, indem nach **Snelus**[6]) gepulvertes Roheisen beim Sieben und Waschen

---

1) P. A. Dormoy, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 300.

2) J. C. Ridley, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 855; Berg- u. hüttenm. Zeit 1871 p. 436; Bullet. de la soc. chim. 1871 Octbr.—Decbr. p. 388.

3) A. Parker, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 442.

4) Crossley, Berggeist 1871 Nr. 68; Berg- u. hüttenm. Zeit 1871 p. 19; Chem. Centr. 1872 p. 184.

5) Riley, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 392; Berg- u. hüttenm. Zeit 1871 p. 216; Chem. Centr. 1872 p. 427.

6) Vergl. Jahresbericht 1871 p. 8 (in dieser Abhandlung lese man Snelus statt Snellers. D. Red.).

in mehrere Arten Materials sich trennen lässt, die viel mehr und viel weniger Kohle enthalten als der ursprüngliche Stoff. Der Unterschied zwischen grauem und weissem Roheisen liegt im verschiedenen Schwefelgehalt. Treten im grauen Roheisen variirende Schwefelmengen auf, so liegt der Grund wohl in beschleunigter oder, bezüglich, verlangsamter Abkühlung. Silicium befindet sich beinahe in allen Eisenarten in sehr variirenden Mengen. Titan gewährt für das Eisen nur geringe Vortheile.

Zur Erklärung des Schwimmens von festem Eisen auf flüssigem hat man seit einigen Jahren die verschiedensten Hypothesen[1]) aufgestellt. Wir halten die einfachste und zunächstliegende Erklärung für die richtige, dass das heisse, feste Eisen ein geringeres specif. Gewicht besitzt als das flüssige. Eine Bestätiguug dieser Ansicht finden wir jetzt wieder in einer Mittheilung von Ed. Schott[2]) (derzeit in Nizza) über einen von ihm angestellten Versuch. Schott theilte nämlich die zum Guss von Hartgussrädern benutzte Coquille in 2 Theile, umgab dieselbe mit einem geöffneten, stark federnden Ring und beobachtete nun Folgendes: Sobald das in die Coquille eingegossene Eisen zu erstarren anfing, öffnete sich der Ring und zwar bei dem ca. 0,47 m im Durchmesser haltenden Rad bis auf ca. 6 mm; als das Erkalten eintrat, schloss sich der Ring und die Coquille wieder und nach dem Erkalten hatte der Abguss nicht bloss die Dimension der Coquille im Innern angenommen, sondern war noch unter diese zurückgegangen ($^1/_{96}$). Aus diesem Verhalten geht nun hervor, dass das erhitzte Eisen ein grösseres Volumen einnimmt als das flüssige, das erkaltete ein kleineres als dieses. Die nothwendige Folge ist demnach, dass das grössere Volumen ein geringeres specifisches Gewicht besitzen muss. Gewöhnlich sind zur Beobachtung des Phänomens dünne Eisenstückchen benutzt worden. Das Eisen, als guter Wärmeleiter, wird schnell die Temperatur des flüssigen Eisens bis zum Hellrothwerden, der zur grösseren Ausdehnung nöthigen Temperatur, aufnehmen und somit ein geringeres specif. Gewicht erhalten, als das flüssige, also darauf schwimmen, und um so schneller, je dünner es ist und umgekehrt. Dickere Stücke werden zuerst untersinken, sich aber heben, sobald sie in grössere Ausdehnung durch die aufgenommene Temperatur gebracht worden sind, wie dies leicht zu beobachten ist. Etwas Analoges bietet ja das Verhalten des Eises zum Wasser etc,

Ueber die Legirungen von Eisen und Mangan[3]) sind abermals Notizen erschienen. Bekanntlich spielt im Bessemerprocesse (bei Anwendung des englischen Verfahrens) die Verwendung des Spiegeleisens eine wichtige Rolle, da es einerseits zum Kohlen des während der Charge entkohlten Eisens dient und andererseits vermöge seines Mangangehaltes einen Reinigungsprocess in der geschmolzenen Eisenmasse bewirkt. Es sind somit zwei Eigenschaften, welche dem Spiegeleisen einen besonderen Werth ver-

1) Jahresbericht 1863 p. 47.
2) Ed. Schott, Berg- u. hüttenm. Zeit 1872 p. 11.
3) Jahresbericht 1857 p. 35, 36; 1859 p. 55; 1861 p. 48; 1863 p. 75; 1865 p. 161, 164; 1869 p. 56; 1871 p. 27, 28 u. 30.

hen, erstlich ein constanter und hoher Kohlenstoffgehalt, weil man nur dann rch ein zugefügtes bestimmtes Quantum Spiegeleisen zur Eisenschmelze der sammtmischung eine bestimmte Kohlung und daher auch den gewünschten rtegrad zu verleihen im Stande ist, dann ein hoher Mangangehalt, um eine giebige Schlackenbildung durch Ausscheidung der Verunreinigungen des m Bessemerprocesse unterworfenen Roheisens zu bewirken. Dieses letztere forderniss ist in neuerer Zeit noch mehr in den Vordergrund getreten, seit ch mit Koks erblasenes Roheisen dem Bessemer-Processe unterworfen wird, lches, wie bekannt, viel unreiner als das mit Holzkohle erzeugte ist und mentlich meistens viel Silicium enthält. Man legt daher insbesondere in gland, wo vorwiegend Koks-Roheisen zum Bessemer-Processe verwendet rd, auf hoch manganhaltiges Spiegeleisen einen solchen Werth, dass es ent-rechend dem Mangangehalte höher oder niedriger bezahlt wird. Wo es r Kohlung von aus Holzkohle erzeugtem Roheisen in Verwendung kommt, t dagegen ein Gehalt von Mangan von über 7—10 Proc. keinen Werth hr. — Man hat früher Spiegeleisen aus Erzen erschmolzen, die von Natur s stark manganhaltig waren, und es hat sich dieser Fabrikationszweig we-ntlich in Siegen concentrirt. Das Siegener Spiegeleisen mit etwa 8 Proc. ngan hielt man für einen unentbehrlichen Artikel in allen Bessemerhütten. ist nun aber längst bekannt, dass, wenn ein Gemenge von Eisen und Man-noxyden mit einem guten Reductionsmittel verschmolzen wird, daraus Eisen-ngan-Legirungen in beliebigen Mengenverhältnissen dieser beiden Bestand-eile erhalten werden können, kurz, dass ein künstliches Gemenge der Eisen-d Manganerze ganz dieselben Dienste für die Darstellung von Manganeisen ut, wie natürlich vorkommende manganhaltige Eisenerze, ja, dass es noch eigneter hierzu ist, weil man eben nicht jener Begrenzung im Mangangehalte s dargestellten Produktes unterworfen ist, wie sie die gegebene Constitution türlicher Mangan-Eisenerze bedingt. Mit grossem Erfolge hat sich nun, wie v. Hauer[1]) in der k. k. geologischen Reichsanstalt mittheilt, in neuerer it die Eisenwerkgesellschaft in Jauerburg auf diese Darstellung im künst-hen Wege verlegt. Der dortige Hohofen für Spiegeleisen erzeugt Spiegel-ensorten mit einem Mangangehalte von 12—22 Proc. Mangan in allen liebigen Zwischenstufen. v. Hauer hat drei Sorten dieses Erzeugnisses tersucht, welche an steyerische Bessemerhütten geliefert wurden und darin nau den Mangangehalt von 12—14 Proc. gefunden, der für dieselben von ite der Hüttenverwaltung garantirt worden war, ein Beweis, dass man da-lbst in der Darstellung desselben mit beliebigem Mangangehalte völlig eister geworden ist. Der Kohlenstoffgehalt dieser Proben betrug durchweg er 5 Proc. Anfänglich mit einigem Misstrauen im Handel aufgenommen, es eine minder blättrige Structur als Siegener Spiegeleisen zeigte und mehr rahlig erschien, ist das Jauerburger Product doch seither ein Gegenstand nes bedeutenden Absatzes geworden, da die chemische Analyse einerseits und eiter die praktischen Proben im Grossen erwiesen, dass es allen Anforde-ngen für den Bessemerprocess in seiner Qualität vollkommen entspreche.

1) C. v. Hauer, Deutsche Industrieztg. 1872 p. 365.

T. Egleston[1]) bespricht die Anwendung der Schlacken aus Gebläseöfen. Die von ihm gemachten Angaben sind zumeist auf die Verwendung der Schlacken in Deutschland und Belgien basirt und beziehen sich auf folgende in der Quelle ausführlicher beschriebene Nutzungen: als Wegebaumaterial im gewöhnlichen und getemperten Zustande, zu Schlackensteinen, zur Glasfabrikation, zum häuslichen Gebrauch behufs Ausnutzung der Wärme, z. B. zum Kochen, im granulirten Zustande an Stelle des Sandes als Formmaterial bei Abstichen der Hohöfen, in Verbindung mit Kalk zu leichten Bausteinen, für Eisenbahnaufschüttungen, als Glasurmittel für Ziegel, als Düngemittel, zur Cementbereitung[2]), zur Darstellung chemischer Producte (Kieselsäure, Thonerdesalze[3]), die Gaarschlacke der Hohöfen als schlechter Wärmeleiter für Dampfkessel u. A.

A. Barclay und Kilmarnock[4]) verwandten die Hohofengase zum Verkoken der Steinkohle, J. H. Johnson und B. de Langlade[5]) nach vorherigem Waschen zum Erhitzen von Flammenöfen.

III. *Eisengiesserei, Veredelung von Eisengegenständen.*

Ueber die Wahl bestimmter Eisensorten und Eisenmischungen für die Eisengiesserei veröffentlicht A. Ledebur[6]) (in Groeditz) eine ausgezeichnete Abhandlung, die wir im Auszuge mittheilen.

Da das Hauptmaterial für die Eisengiessereien das graue Roheisen bildet, so geht der Verfasser von der Constitution dieser Eisensorte aus. Basirend auf den Forschungen der hervorragendsten Metallurgen der Gegenwart, insbesondere v. Tunner's, betrachtet der Verfasser das erstarrte graue Roheisen als ein Gemenge — wie in ähnlicher Weise viele Gebirgsarten sich in genau bestimmter Weise aus mehreren einzelnen Mineralien zusammensetzen (Granit, Syenit, Porphyr u. v. a.) — aus drei Hauptbestandtheilen:

1) einem körnig-krystallinischen Bestandtheile — reines Eisen;
2) einem blättrig-krystallinischen Bestandtheile — Kohlenstoffeisen; in seinem reinstsn Auftreten durch die chemische Formel Fe_4C repräsentirt;
3) einem schuppig-krystallinischen, nichtmetallischen Bestandtheile, dem Graphit.

Der körnig-krystallinische Bestandtheil ist vorherrschend in denjenigen Eisenarten, welche aus leicht reducirbaren und schwer schmelzbaren reinen

---

1) T. Egleston, American Chemist 1872 Nr. 11; Berg- und hüttenm. Zeit 1872 p. 216.
2) Jahresbericht 1870 p. 343.
3) Jahresbericht 1869 p. 25 u. 295.
4) A. Barclay und Kilmarnock, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 302.
5) J. H. Johnson und B. de Langlade, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 302.
6) A. Ledebur, Berg- und hüttenm. Zeit 1871 p. 385, 393 u. 409; Polyt. *Centr. 1871 p. 1347; Deutsche* Industrieztg. 1871 p. 493, 503.

Erzen mit reinem Brennmaterial und kaltem Winde erblasen wurden (schwedisches, steyersches Holzkohleneisen). Er ertheilt in erster Reihe dem grauen Roheisen seine Zähigkeit (als Gegensatz zur Sprödigkeit) und Festigkeit, aus welchem Grunde sich die genannten Eisensorten vorzugsweise durch diese Eigenschaften auszeichnen. Dem Auge wird seine Gegenwart im Roheisen erkennbar:

1) durch die leichtere Rostbildung, welche sich auf frischen, feuchter Atmosphäre ausgesetzten Bruchflächen als feiner, die auflagernden Graphitblättchen umziehender Saum kundgiebt;
2) durch den geringeren Widerstand gegen chemische Einflüsse, wenn man eine polirte Gussfläche einer ätzenden Einwirkung durch verdünnte Schwefel- oder Salzsäure unterwirft. Das körnige reine Eisen löst sich mit Leichtigkeit und es zeigen sich sehr bald an Stelle desselben deutlich erkennbare Vertiefungen auf der vorher glatten Fläche;
3) vorzugsweise durch die octaëdrischen Krystallbildungen, welche sich inmitten von Höhlungen grosser Gussstücke oder künstlich gebildeten Drusenräumen ausscheiden und nach v. Tunner's Untersuchungen eben aus jenem krystallinisch-körnigen Bestandtheile des grauen Roheisens, dem rein metallischen Eisen, bestehen.

Aus dem Auftreten und der Form dieser Krystallbildungen lassen sich, wie Schott nachgewiesen hat, Schlüsse auf die Festigkeit der betreffenden Eisensorte ziehen. Da, wie erwähnt, das Vorhandensein reinen Eisens im Gusseisen die Festigkeit desselben bedingt, anderntheils aber ein Körper um so vollkommener zu krystallisiren pflegt, je weniger von fremden Beimengungen er verunreinigt ist, so wird auch vom theoretischen Standpunkte aus jene durch praktische Erfahrung nachgewiesene Beziehung zwischen Krystallisation und Festigkeit unbestreitbar sein. Der blättrig-krystallinische Bestandtheil des grauen Roheisens, das Kohlenstoffeisen, erscheint selbstständig als Produkt jenes besonderen Hohofenbetriebes im Handel, fast unvermischt mit fremden Bestandtheilen, nur mit einem, das Eisen bis zu gewissen Grenzen vertretenden Mangangehalt als Spiegeleisen, einer chemischen Verbindung von der Formel Fe_4 (Mn_4) C. Die allgemeinen Eigenschaften des Spiegeleisens werden als bekannt vorausgesetzt. Durch eine Lösung von reinem Eisen in Spiegeleisen oder, was dasselbe sagen will, durch eine unvollständige Aufnahme von Kohlenstoff während des Hohofenprocesses, oft verursacht durch hinzutretende fremde Körper, entsteht das weissstrahlige Eisen. Aus dem weissstrahligen Eisen entsteht bei abnormalem Schmelzgange, gewöhnlich durch allzu sehr gesteigerte Temperatur, halbirtes Eisen mit Graphitausscheidung, die Uebergangsstufe zum grauen Roheisen bildend; wohl zu unterscheiden von dem halbirten Eisen auf Hohöfen, welche auf graues Roheisen arbeiten. Ersteres pflegt ausser seinem Graphitgehalt einen grossen, letzteres einen geringen Gehalt an gebundener Kohle zu besitzen; ersteres nennt man um so stärker halbirt, je reicher, letzteres, je ärmer es an Graphit ist. Beim normalen grauen Eisen endlich findet sich jener blättrig-krystallinische Bestandtheil vorwiegend in denjenigen Eisensorten, welche aus leicht

reducirbaren und leicht schmelzbaren Erzen (Brauneisensteinen) in niedriger Temperatur erzeugt wurden. Alle jene Sorten zeichnen sich durch Leichtflüssigkeit, Neigung, weiss zu werden, Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse und, wofern die Anwesenheit des gebundenen Kohlenstoffes nicht durch einen Phosphorgehalt hervorgerufen war, auch durch eine gewisse Festigkeit aus. In mehr und mehr abnehmendem Gehalte erscheint dann jenes Kohlenstoffeisen in den dunkleren, stark graphitischen, aber sonst reinen Eisensorten, bis es schliesslich in dem aus schwer schmelzbaren Erzen bei hoher Temperatur erblasenen grobkörnigen Koksroheisen bis auf geringe Spuren verschwindet. Auch im grauen Roheisen wird dieser Bestandtheil dem Auge durch seine grössere Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse erkennbar, wenn man in der oben beschriebenen Weise eine polirte Fläche der Einwirkung von Säuren aussetzt; er erscheint alsdann in Folge der rascher vor sich gehenden Auflösung des körnigen reinen Eisens als reliefartiges Netzwerk oder, bei schwächerem Gehalte, punktförmig zerstreut auf der ganzen Fläche. Beim Vermischen von weissem und grauem Roheisen, z. B. beim Gusse von Walzen, Presscylindern etc. zeigt sich jener blättrig-krystallinische Bestandtheil — wir werden ihn hinfort Spiegeleisen nennen wegen der Identität mit dem reinen Spiegeleisen — in enstandenen Höhlungen und Drüsen, nicht selten in lanzenförmigen, prismatischen Krystallbildungen neben den oktaedrischen Krystallen des reinen Eisens. Er verleiht vorzugsweise dem Gusseisen die Härte und Widerstandsfähigkeit gegen Abnutzung (chemische und mechanische).

Bei ungleichförmiger Erstarrung und Abkühlung eines Gussstückes (und in geringerem oder ausgedehnterem Maassstabe findet dieselbe wohl bei allen Güssen statt) concentrirt sich der Spiegeleisengehalt an dem rascher erkaltenden Theile, und es weist die Analyse des letzteren nicht nur einen grösseren Gehalt an gebundenem Kohlenstoff, sondern an Kohlenstoff überhaupt (incl. des Graphits) nach, als in den langsamer erkaltenden Theilen. Auf dieser Eigenthümlichkeit des grauen Roheisens beruht die Fabrikation des Hartgusses.

Der dritte Bestandtheil des grauen Roheisens, der Graphit, ist der für das Auge am leichtesten erkennbare. Er lagert sich zwischen die Krystallflächen des erstarrten Eisens und hinterbleibt beim Auflösen des Eisens in Säuren in hexagonalen Tafeln. Sein Auftreten ist es vorzugsweise, welches die Bezeichnung als „graues" Roheisen veranlasst hat. Der Graphit ist am reichlichsten und vollkommensten in denjenigen Eisensorten vertreten, welche aus schwer schmelzbaren Erzen in hoher Temperatur erblasen wurden. Wie der Spiegeleisengehalt des grauen Roheisens in den schneller erkaltenden Partieen eines Gussstückes wächst, so steigert sich umgekehrt der Graphitgehalt in den langsamer abkühlenden Theilen und verschwindet gänzlich bei rapider Abkühlung (Hartguss). Im Allgemeinen zeigt die Bruchfläche des grauen Roheisens ein um so grobkörnigeres Gefüge, je reichlicher der Graphitgehalt desselben ist. Ausser diesen drei constituirenden Bestandtheilen des erstarrten grauen Roheisens kommen eine Menge andere vor, welche zwar nicht bedingend auf die Entstehung, aber doch wesentlich beeinflussend auf die

igenschaften des grauen Roheisens einwirken, indem sie sich mit jenen ver-
ischen oder sie theilweise vertreten. Silicium hat ähnliche Entstehungs-
rhältnisse wie Graphit und findet sich daher vorwaltend in den graphit-
ichen, bei Koks und heissem Winde erblasenen Eisensorten. Aus diesem
runde pflegt auch der Siliciumgehalt des Roheisens im umgekehrten Ver-
ltniss zum Gehalt an gebundener Kohle zu stehen. Ein grosser Silicium-
halt beeinträchtigt die Festigkeit des Gusseisens. Mangan ist, wie er-
ähnt, ein ständiger Begleiter des Spiegeleisens und wird daher am reichlich-
en in den an gebundener Kohle reicheren Sorten gefunden. Sein Gehalt
ranlasst meistens eine grössere Reinheit des Eisens an sonstigen nachtheilig
rkenden Bestandtheilen durch verschlackende Einwirkung auf dieselben und
ichtere Schmelzbarkeit der Beschickung, wodurch deren Reduction unmög-
h wird — und ist daher sehr erwünscht zur Erzielung eines dichten, festen
usseisens. Phosphor geht eine sehr energische Vereinigung mit dem
sen ein, bildet leichtflüssige Eisensorten und verhindert — wohl in Folge
eser Leichtflüssigkeit — eine starke Graphitausscheidung, so dass die phos-
orhaltigen Roheisensorten reich an gebundenem Kohlenstoff zu sein pflegen.
hosphorhaltiges Eisen verliert an Elasticität, erzeugt in Folge dessen Span-
ngen und ein häufiges Zerspringen der Gussstücke. Schwefel, theils
s den Erzen selbst, theils aus schwefelhaltigem Brennmaterial herstammend,
itt vorwaltend in den mit Koks erblasenen Roheisensorten in grösserer oder
ringerer Menge auf. In geringerer Menge ist ein nachtheiliger Einfluss
um zu bemerken; bei zunehmendem Gehalte wird das Eisen brüchig, ent-
römt in flüssigem Zustande mit röthlicher Farbe, füllt die Formen schlecht
s und bekommt Neigung, weiss zu werden.

Die Constitution des grauen erstarrten Roheisens erleidet mit be-
nnender Schmelzung eine wesentliche Veränderung. Der eine der drei con-
ituirenden Bestandtheile, der Graphit, verschwindet ganz und geht mit einem
eile des körnigen Bestandtheiles, dem reinen Eisen, in Verbindung. Das
schmolzene graue Roheisen ist demnach ähnlich dem weissstrahligen Eisen
nstituirt. Die Graphitausscheidung beginnt erst mit dem Erstarren und
tzt sich bis zu dunkler Rothglühhitze fort. Beweise dafür sind: 1) die
eisse Bruchfläche des rasch erstarrten Gusseisens; 2) die Möglichkeit, dieses
sch erstarrte („abgeschreckte") Gusseisen durch Erhitzung und langsame
bkühlung — ohne es zu schmelzen — in graues Gusseisen zu verwandeln;
die vom specifischen Gewichte des Graphits vollständig unabhängige Ver-
eilung desselben im grauen Eisen. Ein Ausnahmefall muss jedoch hierbei
wähnt werden. Wenn das flüssige Roheisen in einer bedeutend über seinem
hmelzpunkte liegenden Temperatur mit einem Ueberschusse von Kohle oder
hlehaltigen Gasen in Berührung kommt, so erhält es vermöge seines hohen
ärmegrades die Eigenschaft, von dieser Kohle einen Theil aufzunehmen,
n es bei eintretender Abkühlung noch im flüssigen Zustande in Form von
raphitblättchen wieder ausscheidet, ähnlich wie aus vielen in der Wärme be-
iteten Salzlösungen ein Theil des Salzes bei der Erkaltung auskrystallisirt.
iese aus dem flüssigen Eisen abgeschiedenen Graphitblättchen steigen in
olge ihres geringeren specifischen Gewichtes an die Oberfläche und werden

[redacted]

in dieser Form mit dem Namen „Garschaum“ bezeichnet. Der Graphit in dieser Form bildet jedoch weniger einen constituirenden Bestandtheil, als vielmehr, wo er in Gussstücken, die Reinheit derselben beeinträchtigend, auftritt, einen höchst lästigen Begleiter des grauen Roheisens.

Das Maass der Graphitausscheidung ist sowohl von den Erstarrungsverhältnissen abhängig, als von dem Grade der vorausgegangenen Ueberhitzung über den Schmelzpunkt des Roheisens. Gewöhnliches Spiegeleisen, bedeutend über seinen Schmelzpunkt erhitzt und langsam abgekühlt, verwandelt sich in graues Eisen; die innige chemische Verbindung zwischen Eisen und Kohlenstoff wird offenbar zerlegt, und es tritt eine, so zu sagen weniger solide Verbindung an ihre Stelle, welche, obschon bei rascher Abkühlung den Charakter des weissen Eisens bewahrend, doch unter dem Einflusse einer langsameren Erkaltung in körniges reines Eisen und Graphit zerfällt. Beim Schmelzen des so gebildeten grauen Eisens treten, wie wir gesehen haben, die beiden getrennten Bestandtheile wiederum zu der weniger dauerhaften Vereinigung zusammen.

Das flüssige graue Roheisen betrachtet der Verfasser demnach als eine Lösung von reinem Eisen in einem Gemische von:

1. Spiegeleisen in zwei Modificationen:
   a. solches, welches auch bei allmäliger Erkaltung seinen Charakter als chemische Verbindung vom Kohlenstoff und Eisen bewahrt,
   b. solches, welches bei allmäliger Erkaltung in körniges Eisen und Graphit zerfällt,
2. Siliciumeisen, Schwefeleisen, Phosphoreisen u. a. m.

Durch starke Ueberhitzung beim Umschmelzen des grauen Roheisens lässt sich also die Graphitausscheidung desselben bis zu einem gewissen Grade vermehren. Eine Verminderung des Graphitgehaltes kann beim Umschmelzen, abgesehen von der Verminderung durch plötzliche Abkühlung, durch den das Eisen berührenden oxydirenden Luftstrom herbeigeführt und auf diese Weise schliesslich graues Roheisen in weisses kohlearmes umgewandelt werden. Der Grad dieser Einwirkung wird mit ihrer Zeitdauer im direkten Verhältnisse stehen; d. h. die Entkohlung des Roheisens findet um so reichlicher statt, je langsamer das Einschmelzen vor sich ging. Aus diesen drei Factoren: rascheres oder langsameres Einschmelzen; grössere oder geringere Ueberhitzung; beschleunigte oder verzögerte Abkühlung, lassen sich eine Reihe von Combinationen herleiten, deren jede ihren bestimmten Einfluss auf die Eigenschaften des umgeschmolzenen Roheisens bewahrt. Wir begnügen uns damit, folgende Momente im Auge zu behalten. Es bewirken:

1. ein Grauwerden des Roheisens:
   rasches Umschmelzen,
   bedeutende Ueberhitzung,
   allmälige Abkühlung;
2. ein Weisswerden desselben:
   langsames Umschmelzen,

geringe Ueberhitzung,
rasche Abkühlung.

Zur Erläuterung, wie ein derartiges, theils der Theorie, theils den Thatsachen entsprungenes Wissen die Grundlage bilden kann, um in den einzelnen Fällen der Praxis den abweichenden an die Eigenschaften des Gussmateriales gestellten Ansprüchen durch eine richtige Wahl der Roheisensorten Genüge zu leisten, müssen folgende zwei Fälle in Betracht gezogen werden: 1) das Roheisen wird, direkt aus dem Herde des Hohofens kommend, ohne nochmaligen Umschmelzprocess zur Giesserei verwendet; oder 2) Hohofen und Giesserei stehen ohne direkte Verbindung mit einander und das Roheisen wird, erst in geeigneten Apparaten — Cupolo- oder Flammöfen — nochmals geschmolzen, um zur Giesserei verwendet zu werden. Der erstere Fall, in früherer Zeit das allein übliche Betriebsverfahren, sofern nicht eine Anhäufung von Abfall und Ausschussstücken ein Einschmelzen derselben erforderlich machte, ist jetzt der seltenere geworden, aus Ursachen, welche sowohl in der völligen Umgestaltung des Hohofenbetriebes seit Anwendung der Koks und Einführung der Dampfkraft, als auch in dem erleichterten Transporte des Rohmateriales durch Eisenbahnen begründet liegen. Fast ohne Ausnahme findet er jedoch noch da statt, wo Holzkohlenhohöfen auf graues Roheisen arbeiten. Einestheils eignet sich Holzkohlenroheisen wegen seiner grösseren Reinheit besser zum direkten Vergiessen als Koksroheisen, welches für vollkommene Güsse erst des läuternden Umschmelzens bedarf; anderntheils geben meistens die höheren Productionskosten des ersteren eine triftige Veranlassung, der Concurrenz des Koksroheisens bei Verwendung zur Giesserei durch Ersparung der nochmaligen Schmelzkosten möglichst zu begegnen.

Bei den verschiedenartigen, oft entgegengesetzten Ansprüchen aber, welche die Giesserei in den einzelnen Fällen an die Beschaffenheit des Roheisens stellen muss, lässt sich leicht schliessen, dass man mit einer und derselben Roheisensorte, wie sie ein Hohofen bei normalem Gange und unveränderter Beschickung stets liefert, nicht im Stande sein kann, für alle jene Fälle das Material in erforderlicher Beschaffenheit zu liefern. Man steht also bei ausschliesslichem Betriebe aus dem Hohofen vor der Nothwendigkeit, entweder die Produktion auf bestimmte, der Beschaffenheit des disponibeln Eisens entsprechende Specialitäten zu beschränken oder aber in einzelnen Fällen durch gewisse Kunstgriffe beim Hohofenbetriebe eine derartige Aenderung im Gange herbeizuführen, dass nunmehr ein dem geänderten Bedürfnisse entsprechendes Eisen erfolgt. Letzteres Mittel ist nicht ohne Gefahr für den guten Schmelzgang des Ofens und lässt sich überhaupt nur dann zur Anwendung bringen, wenn gleich eine grössere Menge Eisen von aussergewöhnlicher Beschaffenheit verlangt wird. Es wird also immer nur ausnahmsweise benutzt werden können. Unter den erwähnten Specialzweigen der Giesserei, welche vorzugsweise dort gepflegt werden, wo man auf Guss aus dem Hohofen angewiesen ist, nennen wir Ofenguss, Ornamentguss (Gitter, Säulen etc.), Kunstguss, Röhrenguss, Potterieguss. Der Ofenguss erfordert ein den wechselnden Temperaturen widerstehendes, also graues, spannung-

freies, dünne Formen vollkommen und sauber ausfüllendes Eisen. Zur Gewinnung desselben eignet sich eine, nicht allzu leicht schmelzige (jedoch leicht reducirbare) Beschickung, wenn möglich ein Gemisch aus Roth- und Brauneisenerzen, mit geringem Schwefel- und Phosphorgehalt, eine ziemlich hohe Temperatur im Hohofen, Betrieb mit Holzkohlen. Ornamentguss stellt ähnliche Anforderungen wie Ofenguss, nur wegen der gemeiniglich weit grösseren Eisenstärke und des geringeren Temperaturwechsels, dem der Guss unterworfen wird, in weniger scharf begrenzter Weise. Es eignet sich eben ein jedes Eisen zu derartigen Gegenständen, welches saubere Güsse liefert, dabei weich genug ist, um sich ohne Schwierigkeit bearbeiten zu lassen und geringen äusseren Einwirkungen von Stössen, Frost etc. ohne Gefahr Widerstand leistet. Bei Belastung der Gegenstände auf ein gewisses Maass, also bei Säulen, Trägern, Consolen etc. ist es dagegen — besonders bei phosphorhaltiger Beschickung — erforderlich, die Festigkeit und Elasticität des Gusseisens zu ermitteln und in Rechnung zu ziehen. Wir werden weiter unten auf derartige Festigkeitsproben zurückkommen. Beim Verschmelzen gutartiger Erze mit Holzkohlen kann man indessen um so ruhiger die bekannten mittleren Festigkeitscoefficienten des Gusseisens zu Grunde legen, als das Holzkohleneisen, wie schon erwähnt, selbst ohne nochmaliges Umschmelzen eine höhere Festigkeit als Kokseisen zu besitzen pflegt. Nur wenn eben diese grössere Festigkeit aus kaufmännischen Rücksichten zur Ersparung an Material benutzt werden soll, oder wenn die Zusammensetzung der Beschickung Zweifel an der Festigkeit des gewonnenen Gusseisens zu erwecken im Stande ist, müssen genaue und von Zeit zu Zeit wiederholte Festigkeitsproben angestellt werden.

Kunstguss verlangt ein graues, keine Neigung zum Weisswerden besitzendes, dünnflüssiges Eisen. Die Ansprüche, welche der Ofenguss an die Beschaffenheit des Gusseisens stellt, wiederholen sich hier in subtilerer Weise. Phosphorhaltige Erze, obschon sie die Dünnflüssigkeit des Eisens erhöhen, rufen Neigung zum Abschrecken, Aussaugen und Zerspringen hervor und sind deshalb zu verwerfen oder doch nur in beschränktem Maasstabe zuzulassen; Schwefel verhindert durch Hervorrufung kleiner warzenartiger Ausscheidungen (Anbrand, Diamanteisen) die Bildung einer reinen tadellosen Oberfläche und ist durch Rösten und Auslaugen vor dem Schmelzen oder, wo es angeht, durch erhöhten Kalkzuschlag sorgfältig zu entfernen. Aus diesen Gründen eignen sich auch nur wenige Kokseisensorten zur Fabrikation fehlerfreier Kunstgussartikel und diese fast ausnahmslos nur in Vermischung mit gutem Holzkohleneisen. Röhrenguss erfordert vor allen Dingen ein dichtes, nicht allzu sprödes Eisen. Ein mässiger Phosphorgehalt schadet weniger als bei den früher genannten Artikeln und erhöht sogar in gewissem Maasse die Dichtigkeit, sobald nicht die Graphitbildung dadurch wesentlich beeinträchtigt wird. Man geht deshalb bei der Auswahl der Erze zum Röhrengusse weniger sorgfältig zu Werke und verhüttet mit Vorliebe Brauneisenerze, Rasenerze, Bohnerze, welche durch Tagebau auf billige Weise gewonnen werden können. Auf den direkten Guss der Röhren aus dem Hohofen führt hauptsächlich die *steigende Concurrenz englischer* Röhren hin, und wenn auch von einzelnen

Ingenieuren bei der Aufgabe grösserer Aufträge noch als Contraktsbedingung: „Guss aus dem Cupoloofen“ aufgestellt wird, so liegt doch ein Bedenken für den Hohofenguss um so weniger vor, als bei allen Werken, welche Röhrenguss als ständigen Betriebszweig cultiviren, die Röhren vor der Ablieferung einer starken Dichtigkeits- und Festigkeitsprobe unterworfen werden.

Der Potterieguss endlich, in der Regel in Verbindung mit einer Emaillirwerkstatt, pflegt bei solchen Giessereien in Blüthe zu stehen, welche eines beträchtlichen Phosphorgehaltes halber das Eisen anderweitig nur schwierig verwerthen können. Einestheils die Leichtflüssigkeit des phosphorhaltigen Gusseisens, andererntheils die meistens saubere, von Garschaum freie Oberfläche der Abgüsse, welche das Schwarzkochen verhindert und das Emailliren erleichtert, endlich auch die durch die Form der Töpfe verringerte Gefahr des Zerspringens in Folge der natürlichen Sprödigkeit des phosphorhaltigen Eisens machen dasselbe sehr geeignet für den genannten Betriebszweig. Weniger vortheilhaft als die genannten Specialzweige lässt sich Maschinenguss in allen Gestalten direkt aus dem Hohofen erzeugen. Derselbe verlangt, um die Kosten der Bearbeitung nicht unnöthig zu vertheuern, ein verhältnissmässig weiches Gusseisen, welches dem Werkzeuge des Schlossers und dem Stahle der Werkzeugmaschinen nicht allzu sehr widersteht; andererntheils aber auch in den vorwiegend meisten Stücken und gerade in den am schwierigsten darzustellenden (Dampfcylinder, Gebläsecylinder, hydraulische Pressen etc.) ein vollkommen dichtes blasenfreies Gefüge. Beide Eigenschaften finden sich nur höchst selten in einem Gusse aus dem Hohofen vereinigt. Die graueren Sorten pflegen in den meistens schweren Maschinentheilen zur Garschaumbildung geneigt zu sein, die weniger grauen zeigen häufig eine Menge von Bläschen, augenscheinlich von einer entweichenden Gasart herrührend, welche die Dichtigkeit des Gefüges beeinträchtigen, oder aber sie sind zu hart. Nur durch nochmaliges Umschmelzen und Gattiren mehrerer Eisensorten wird es möglich, in vollkommener Weise jenen Ansprüchen Rechnung zu tragen. Wo man durch locale Verhältnisse genöthigt ist, eine Maschinengiesserei ausnahmslos aus dem Hohofen zu betreiben, pflegt eine Menge von Ausschussstücken in Folge mangelhafter Beschaffenheit des Gussmateriales die durch den directen Hohofenguss gewonnenen Ersparnisse zum grossen Theile wieder auszugleichen.

Der Verfasser wirft noch einen Blick auf die oben erwähnten Mittel, um in Ausnahmefällen eine von der normalen abweichende Beschaffenheit des im Hohofen erzeugten Gusseisens hervorzurufen. Will man z. B. aus einem auf gares graues Roheisen arbeitenden Holzkohlenhohofen ein grösseres Gussstück von dichtem Gefüge giessen, für welches das gewöhnliche Eisen zu graphitisch sein würde, z. B. einen grossen Presscylinder für hydraulische Pressen, oder ein grösseres Gussstück mit gehärteter Oberfläche, z. B. eine Hartwalze u. s. m., so hat man zur Erreichung dieses Zieles drei verschiedene Wege. Entweder man ändert die Beschickung und macht sie durch passende Auswahl leicht reducirbarer Brauneisenerze, wenn möglich mit Mangangehalt, zugleich leichtschmelziger; es erfolgt in diesem Falle ein reines Eisen mit niedrigem Schmelzpunkte, geringem Graphit- und grösserem Gehalte an gebundener Kohle, welches Neigung zum Weisswerden besitzt und daher vorzugsweise für

Hartgüsse geeignet ist. Oder man erhöht das Verhältniss des Erzsatzes zum Brennmaterial; es erfolgt ein an Kohlenstoff, insbesondere Graphit, armes Roheisen, dem grellen Eisen mehr oder weniger nahestehend, mit grösseren Gehalte an reinem Eisen, also von grosser Festigkeit. Das letztere Mittel wird seiner grösseren Einfachheit wegen häufiger angewendet als das erste. Es ist zu bemerken, dass die Wirkung beider Mittel wegen des Verweilens der Gichten im Hohofen erst nach geraumer Zeit, dem Cubikinhalte des Ofens und dem Gichtenwechsel proportional, zu Tage treten kann. Das dritte Mittel, die Beschaffenheit des Eisens zu ändern, besteht in einer chemischen Einwirkung auf das bereits fertig gebildete, im Herde befindliche oder vor den Formen niederträufelnde Eisen. Man bedient sich dazu meistens garer Frischschlacke oder auch eines reinen Rotheisensteins, welche Materialien im zerkleinerten Zustande durch die Formen des Ofens in das Innere geworfen werden. Man nennt diese Operation das „Füttern“ des Ofens. Die Wirkung derselben ist leicht einleuchtend; es wird durch die Berührung der oxydirenden Substanzen mit dem flüssigen Eisen ein Frischprocess eingeleitet, Kohlenstoff verbrennt und es resultirt ein dem bei übersetzten Gange erblasenen Eisen ähnliches Produkt. Die Erfahrung lehrt jedoch, dass der Erfolg dieses Mittels neben mancherlei Uebelständen selten vollkommen ist, und der einzige Vorzug desselben besteht in der raschern Wirkung im Vergleich mit den ersten beiden Mitteln. Dass jedoch eine derartige gewaltsame Beeinflussung des normalen Hohofenschmelzganges fast immer nachtheilige Folgen mit sich zu bringen pflegt (auch das Füttern hat durch die Bildung einer leichtflüssigen Schlacke im Gestelle des Hohofens sehr häufig Rohgang zur Folge) und daher nur in seltenen Fällen zur Anwendung kommen sollte, wurde schon erwähnt. Theils aus diesen Gründen, theils zur Verarbeitung des beim Giessereibetriebe fallenden Brucheisens sind auch diejenigen Giessereien, welche direkt aus dem Hohofen giessen, fast ohne Ausnahme mit einem Schmelzofen zum Umschmelzen des Roheisens (Cupoloofen, Flammofen) versehen. Sie erlangen dadurch die Möglichkeit, in jenen erwähnten Ausnahmefällen nicht allein jedes beliebige käufliche Roheisen verwenden zu können, sondern, was noch wichtiger ist, durch Gattiren verschiedener Sorten in dem resultirenden Gusseisen alle solche, der Bestimmung des Gussstückes entsprechende Eigenschaften zu vereinigen, resp. zu erzeugen, wie sie in einer einzelnen Sorte nur ausnahmsweise zu finden sein dürften.

Der Verfasser wies bereits oben darauf hin, wie das Umschmelzen des Roheisens verändernd auf seine Zusammensetzung einwirke. Mit der Zusammensetzung des Roheisens ändern sich aber seine physikalischen Eigenschaften. Die Festigkeit desselben nimmt in Folge der Entfernung fremder Bestandtheile durch das Umschmelzen — wenigstens bei ein- und zweimaligem Umschmelzen — zu; das Gefüge wird dichter. Die chemische Einwirkung des Umschmelzprocesses (abgesehen von dem Einflusse einer grösseren oder geringeren Ueberhitzung, einer rascheren oder langsameren Abkühlung) ist aus naheliegenden Gründen energischer beim Flammofenschmelzen, als beim Cupoloofenschmelzen, daher auch jene Aenderungen der Eigenschaften des *umgeschmolzenen Gusseisens* in höherem Maasse auftretend bei ersterem Ver-

als bei letzterem. Wie erwähnt, steht das Maass der Einwirkung in m Verhältnisse zu der Zeitdauer des Schmelzens. Flammöfen mit it regulirtem Zuge liefern daher ein stärker beeinflusstes Product, als von gutem Effect; Cupoloöfen mit einer geringeren Menge stark ge-n Windes (alte Cupoloofenconstruktion) ein kohleärmeres Eisen als mit einer grösseren Menge schwach gepressten Windes (neuere Con-on). Wegen der unverkennbaren Vortheile, welche das Mischen meh-verschiedener Eisensorten bietet, wird eine jede Giesserei Bedacht n, mindestens drei bis vier Sorten zu diesem Zwecke in Vorrath zu Aus zwei oder drei derselben pflegt man alsdann eine für die meisten brauchbare Mischung herzustellen und die übrigen, gewöhnlich beson-guten Sorten in kleineren Mengen für Ausnahmefälle zu reserviren. Verhältnisse geben meistens den Auschlag für die Wahl der Eisen-. Ist die Giesserei in der Nähe eines Hohofenwerkes gelegen, welches auchbares Giessereiroheisen producirt, so wird man es meistentheils zur rung an Fracht vortheilhaft finden, von dort zu beziehen und, wo die schaften dieses Roheisens nicht ausreichen, es durch Zuzatz guter Sorten bessern. So wählt man in rheinischen und westphälischen Giessereien eigen erzeugtes Eisen als Grundbestandtheil und versetzt es mit einer schottischen Marke. Englische und schottische Eisensorten bilden be-ich überhaupt noch vermöge der unzureichenden Produktion guten reiroheisens Deutschlands und der billigeren Produktionskosten jener am entbehrliches Material für die Eisengiessereien Nord- und Mittel-hlands, ja sie finden selbst in Süddeutschland noch eine häufige Anwen-Das englische Roheisen zerfällt seiner Beschaffenheit nach in zwei Hauptgruppen: 1) Phosphorhaltige Eisensorten, aus den thonigen eisensteinen, welche den Haupterzreichthum Englands ausmachen, er-. Sie kommen unter einer grossen Anzahl Benennungen (Yorkshire, ne, Newport, Ferryhill, Clarence u. a. m.) bei uns in den Handel, zeigen in ihren Eigenschaften keine bedeutenden Abweichungen. Sie sind lich leichtflüssig, dicht im Gusse und liefern saubere und glatte Ab-Dagegen ist ihre Festigkeit gering und ihre Neigung, Spannung im ücke hervorzurufen, gross. Aus diesem Grunde verwendet man sie nicht ohne Zusatz einer zäheren Eisensorte, während anderntheils ihre grosse keit im Verein mit den erstgenannten guten Eigenschaften sie zu dem antitativer Beziehung gesuchtesten Material der meisten Eisengiessereien und Mitteldeutschlands erhebt. 2) Phosphorfreie Eisensorten, aus den glichsten Rotheisensteinen (Glasköpfen) von Lancashire und Cum-and erblasen, welche unter dem gemeinsamen Namen Hematite auf Markt kommen. Dieselben sind fast ganz frei von Phosphor, besitzen en einen hohen Siliciumgehalt und häufig — wenigstens in den für die erei bestimmten Sorten — Schwefel, aus dem Brennmaterial herrührend. iessereimaterial zeichnet sich das Hematite-Roheisen durch eine Zähig-ind Festigkeit aus, welche diejenigen der meisten bekannten, bei Koks gten Roheisenmarken übertrifft, und würde sich demgemäss als verbes-er Zusatz zu geringeren Sorten vortrefflich eignen, wenn nicht der hohe

Preis eine ausgedehnte Anwendung von selbst verböte und es in den allermeisten Fällen rathsam erscheinen liesse, denselben Zweck durch eine gute schottische oder inländische Marke, sei es selbst unter Zusatz von Holzkohlen-Roheisen zu erstreben. Das schottische Roheisen, zum grössten Theile aus Blackband und Thoneisenstein erblasen, zeichnet sich durch einen im Vergleich zu den englischen billigeren Sorten geringen, oft kaum erheblichen Phosphorgehalt aus, besitzt dagegen meistens einen beträchtlichen Silicium- und schon durch oberflächliche Prüfung deutlich erkennbaren Schwefelgehalt. Die grauesten Nummern sind reich an Graphit bei fast gänzlicher Abwesenheit von gebundenem Kohlenstoff, und selbst in den als Nr. III verkauften Sorten pflegt ein grösserer Graphitgehalt und gröberes Korn erkennbar zu sein, als bei den englischen und deutschen Marken gleicher Nummer. Diese Eigenschaften geben dem schottischen Roheisen die Bestimmung, durch Zusatz zu geringeren Sorten ebensowohl deren Sprödigkeit und geringe Haltbarkeit aufzuheben, als auch ein weiches, leicht bearbeitbares und dabei doch dichtes und garschaumfreies Material zu erzeugen. Die bekanntesten und am meisten verwendeten schottischen Marken sind Coltness und Langloane. Ersteres besitzt die erwähnten guten Eigenschaften des schottischen Roheisens in vorzüglichem Maasse und steht in dieser Beziehung dem englischen Hematite-Roheisen nahe, während die Preisdifferenz zu Gunsten des ersteren eine beträchtliche ist. Daher verwendet man es, wo man einen zähen, weichen Guss zu liefern hat oder wo die Eigenschaften sehr geringer Sorten verbessert werden sollen. Langloane steht in Hinsicht seiner Festigkeit und Zähigkeit dem Coltness nach, ist aber selbst unter Zusatz von Eisensorten geringeren Werthes immerhin noch im Stande, die an Gusswaaren gewöhnlichen Vorkommens gestellten Ansprüche hinlänglich zu befriedigen. Sein geringer Preis im Vergleich zum Coltness hat es daher zu dem in Vermischung mit geringeren, gewöhnlich englischen Sorten in den meisten norddeutschen Giessereien alltäglich verwendeten Material erhoben, während das theuere Coltness für ganz bestimmte Zwecke reservirt zu werden pflegt.

Dem englischen Roheisen macht in Norddeutschland seit einigen Jahren eine deutsche Eisensorte, das Mathildenhütter Roheisen vom Harze, durch geringen Preis und Eigenschaften, welche denen der englischen Sorten aus Yorkshire und Staffordshire mindestens gleichstehen, Concurrenz. Die oberschlesischen und ungarischen Roheisensorten, welche im östlichen Deutschland und Oesterreich zur Verwendung gelangen, gestatten wegen der bedeutenden Abweichungen in den Eigenschaften der einzelnen Arten keine so allgemeine Charakteristik, wie die englischen und schottischen Marken; grosse Vorsicht ist besonders beim Ankauf von ungarischem Roheisen zu empfehlen, welches, obschon bekannt durch einzelne gute Sorten und durch die Reichhaltigkeit der dortigen Erzlager, doch häufig sehr geringwerthiges, sprödes, mit verschiedenen nachtheiligen Eigenschaften ausgestattetes Material bietet. In Rücksicht auf seinen Graphitgehalt trennt man bekanntlich das Koksroheisen nach mehreren, gewöhnlich fünf Nummern, indem Nr. I das graphitreichste, Nr. V das graphitärmste Roheisen bezeichnet. Für die häufigsten Erfordernisse der Eisengiessereien würden, wenn man jene Classification beibehält, die

Sorten Nr. II das zweckmässigste Material liefern; da indessen diese Nummer nur selten in den Handel kommt, weil sie von den Hohofenwerken meistens zu eigenen Zwecken verwendet wird, so ist man genöthigt, durch eine Mischung von Nr. I mit einer der niedrigeren Nummern, gewöhnlich Nr. III, ein Produkt von dem gewünschten Graphitgehalt zu erzeugen. War man ohnehin in der Lage, zwei verschiedene Roheisenmarken mit einander zu mischen, eine geringere mit einer vorzüglichern, so wird man also entweder zu der geringeren Sorte Nr. I die bessere Nr. III setzen, oder umgekehrt, beispielsweise englisches Roheisen Nr. I mit schottischem Nr. III, oder schottisches Nr. I mit englischem Nr. III. Der letztere Fall scheint in vielen Fällen die günstigeren Resultate zu liefern; denn einestheils verschlechtern sich die besseren Eisensorten mit abnehmendem Graphitgehalt nicht selten durch Aufnahme fremder Körper, anderntheils pflegt phosphorhaltiges Roheisen auch in seinem grobkörnigsten Auftreten nicht den Graphitgehalt zu besitzen wie phosphorfreies, ist also auch nicht im Stande, dieses zu vertreten, wo es sich um Anreicherung des Graphitgehaltes handelt. Holzkohlen-Roheisen wird in den meisten Giessereien seines höheren Preises halber nur in solchen Fällen angewendet werden, wenn es sich um Herstellung von Gussstücken handelt, welche auf aussergewöhnliche Widerstandsfähigkeit gegen Druck, Zug, Stoss etc. in Anspruch genommen werden. Weniger genau als das Koksroheisen pflegt das Holzkohlen-Roheisen im Handel nach seinem Graphitgehalt geschieden zu werden, und nur einige sorgfältiger zu Werke gehende Eisenhütten trennen gares, halbirtes und grelles Holzkohlen-Roheisen. Selten übersteigt der mittlere Graphitgehalt des Holzkohlen-Roheisens wesentlich den von Koksroheisen Nr. III. Für sich mit Koks verschmolzen, wird es daher leicht hart, zeigt Neigung, aus dem Brennmaterial Schwefel aufzunehmen und entströmt beim Abstechen in Folge seines gemeiniglich höheren Schmelzpunktes — bedingt durch einen grösseren Gehalt an reinem körnigen Eisen — mit röthlicher Farbe und geringem Flüssigkeitsgrade im scharfen Contraste zu der blendend weissen Farbe und der grossen Dünnflüssigkeit des unter normalen Verhältnissen geschmolzenen Koksroheisens. Gewöhnlich genügt indessen schon ein geringer Zusatz von Koksroheisen, um ihm diese für den Guss nachtheiligen Eigenschaften zu benehmen. Zu beachten ist bei Anwendung von Holzkohlen-Roheisen die gemeiniglich grössere Schwindung desselben im Vergleich zu der des Koksroheisens; es erklären sich hieraus manche bei Zusatz des ersteren bisweilen auftretende Erscheinungen. Besondere Vorsicht ist beim Ankauf von weissem Roheisen zu empfehlen, wie es für die Gegenstände von grosser Dichtigkeit, für Hartguss etc. benutzt wird. Sehr viele weisse Roheisensorten sind nämlich stark phosphorhaltig und verdanken sogar zum Theil diesem Phosphorgehalte ihr Auftreten als weisses Roheisen. Unbekannte Sorten müssen also vor ihrer Verwendung um so mehr einer genauen Prüfung unterworfen werden, wenn möglich durch chemische Analyse, jedenfalls auf ihre Bruchfestigkeit, wie sie sogleich unten beschrieben werden wird, als der Zusatz weissen Eisens gerade bei solchen Gussstücken vorzukommen pflegt, welche eine erhöhte Festigkeit beanspruchen und sowohl durch ihre Bestimmung, als meistens durch ihr

Gewicht und ihre höheren Anfertigungskosten von nicht geringer Wichtigkeit sind. Von den inländischen Sorten weissen Roheisens zeichnen sich unter andern durch gute, reine Beschaffenheit das Siegener Holzkohleneisen, Weissstrahl von der Georg-Marienhütte u. a. aus. Ausser dem eigentlichen Roheisen, wie es unmittelbar dem Hohofen entstammend seiner ursprünglichen Bestimmung gemäss in den Handel gelangt, wird auch sehr häufig sogenanntes Brucheisen, theils als Kaufobject in Form alter ausrangirter Gussstücke (Maschinentheile, Ofenplatten etc.), theils als Resultat des eigenen Betriebes in Form von Eingüssen und Ausschussstücken beim Schmelzen zugesetzt. Das Brucheisen im Allgemeinen besteht also fast stets aus Eisenmischungen, welche bereits einen Umschmelzprocess durchgemacht haben. Als Zusatzmaterial besitzt das Brucheisen zwei gute Eigenschaften. Einmal lässt es sich gemeiniglich ohne Mühe in kleinere Stücke zerschlagen, als die käuflichen Roheisenmassen, schmilzt daher schneller als diese und erhöht in Folge dieses Umstandes die Temperatur des gesammten geschmolzenen Eisenquantums; ausserdem aber ist es bereits, durch einmaligen Schmelzprocess geläutert, ärmer an fremden Bestandtheilen geworden, also reiner, dichter und fester. Mit Vorliebe setzt man aus letzterem Grunde Brucheisen zu den Mischungen solcher Gussstücke, welche eine weitgehende Bearbeitung erfahren und bearbeitete Flächen von grosser Reinheit aufweisen müssen, also Dampf- und Gebläsecylinder, Kolben etc. Anderntheils ist aber auch nicht ausser Acht zu lassen, dass man bei gekauftem Brucheisen meistens mit vollständig unbekannten Eisensorten arbeitet und daher die grösste Vorsicht anwenden muss, bevor man dasselbe bei wichtigen Güssen zusetzt. Artikel, zu denen mit Vorliebe phosphorhaltige Sorten verwendet werden, z. B. Töpfe, hüte man sich anzukaufen. Eine geringere Kategorie des Brucheisens ist das sogenannte Brandeisen. Es fallen unter diese Benennung alle diejenigen Gusswaaren, welche durch anhaltende Einwirkung des Feuers in Berührung mit atmosphärischer Luft unbrauchbar geworden sind; also Roststäbe, Glühcylinder (bei Zuckerfabriken), Retorten und viele andere. Mit derartigem Eisen ist eine bemerkenswerthe Veränderung vor sich gegangen. Der Bruch zeigt ein mattes, schmutziggraues bis weissliches Aussehen, die Oberfläche ist mit einem rothen pulverförmigen Ueberzuge bedeckt, zum grossen Theile aus Eisenoxyd bestehend; der Kohlengehalt ist gering. Aus diesen veränderten Eigenschaften, aus dem geringen Kohlengehalte, wie aus der oxydirenden Einwirkung des gebildeten Eisenoxyds auf das flüssige Eisen folgt von selbst, dass das Brandeisen zum Umschmelzen in den Schmelzöfen der Giesserei nicht geeignet sei. Für sich verschmolzen giebt es eine dickgrelle, schwer fliessende Masse; auch mit 50 Proc. des grauesten Roheisens Nr. 1. versetzt, erfolgte bei Versuchen, welche Verfasser mit derartigem Eisen anstellte, aus stark verbranntem Gusseisen noch nicht einmal ein derartiges Produkt, welches sich zu Schienenstühlen, Ambösen oder dergl. hätte verwenden lassen. Starke Senkungen der Oberfläche bei raschem Erkalten machten dieses Gemisch gänzlich unbrauchbar; die Bruchfläche war weiss wie bei dem grellsten Roheisen. Selbstverständlich ist das Maass dieses schädlichen Einflusses abhängig von der mehr oder minder energischen und

uernden Einwirkung, welche Feuer und Sauerstoff der Luft auf das Eisen t hatten. Selbst wenig verbranntes Eisen wird man jedoch nur in en Portionen dem übrigen Gusseisen zusetzen, um nicht dessen gute schaften zu beeinträchtigen und wird sich mit dem Aufarbeiten des auf eigenen Werke resultirenden Brandeisens begnügen, dagegen bei allem uften Bruchеisen dasselbe sorgfältig aushalten.

Es sei noch zweier Materialien kurz Erwähnung gethan, welche nicht n als Zusatz zu Eisenmischungen benutzt worden sind, und deren tens in einer gewissen geheimnissvollen Weise ausgeführte Vermischung diesen wohl hier und dort als Reklame von Eisengiessereien benutzt wird. rüherer Zeit, ehe man sich über den chemischen Unterschied von Guss-, Stahl und Schmiedeeisen klar war, lag der Gedanke nahe, durch einen tz von einer der beiden letzteren Eisengattungen zum ersteren die in geren Maasse vorhandenen guten Eigenschaften desselben, insbesondere gkeit und Festigkeit, zu erhöhen. In England wurde der Zusatz von miedeeisen zum Gusseisen sogar patentirt, und noch jetzt giebt es ngiessereien, welche durch Anwendung von sogenanntem Stahlguss, d. h. eisen mit Stahl vermischt, ihrem Materiale eine die aller Gusseisensorten treffende Festigkeit verleihen wollen. Vergegenwärtigt man sich jedoch allgemeine Zusammensetzung der drei grossen Eisengattungen, so wird sich schon auf mathematischem Wege mit ziemlicher Sicherheit sagen en, welches Produkt aus ihrer Vermischung hervorgehen muss. In Folge geringeren Gehaltes an Kohlenstoff und fremden Körpern im Stahle und niedeeisen muss ein um so kohleärmeres, reineres Gusseisen entstehen, rösser dieser Zusatz war. Bei über eine Grenze erhöhtem Zusatze muss ses (dem Feineisen ähnliches) Gusseisen entstehen, schliesslich eine ge-ere Sorte Stahl. In der That beschränkt man sich in der Praxis mit dem tze auf einen ziemlich niedrigen Procentsatz. In Folge der gewonnenen seren Reinheit des Eisengemisches bleibt also zwar eine Erhöhung der igkeit dadurch nicht ausgeschlossen, jedoch kann dieselbe wegen des nur enigen Procenten möglichen Zusatzes an Stahl oder Schmiedeeisen nicht inem derartigen Maasse stattfinden, dass dadurch ein solches Resultat elt würde, welches nicht auch durch rationelle Vermischung und Behand-gutartiger Roheisensorten — und jedenfalls auf diesem Wege einfacher billiger — sich erreichen liesse.

Bevor man eine unbekannte Roheisensorte in ausgedehnterem Maasse Anwendung bringt, wird man allemal eine Reihe von Versuchen zur Er-telung ihrer Eigenschaften vorausgehen lassen. Ist man zu chemisch-lytischen Arbeiten eingerichtet, so wird man insbesondere eine Prüfung Phosphor anstellen. Giebt das zu prüfende Eisen beim Schmelzen für wegen eines allzu reichlichen oder auch allzu geringen Graphitgehaltes . I. und Nr. III. u. s. w.) kein genügendes Resultat, so setzt man es als treter eines bekannten Roheisens zu einer Mischung von schon genau er-bten Eigenschaften und erhält dadurch einen Vergleich zwischen der neu prüfenden und der schon bekannten Eisensorte. Räthlich bleibt es jedoch ner, auch die Eigenschaften des ohne Zusatz verschmolzenen Gusseisens

kennen zu lernen, selbst wenn es in diesem Zustande nicht verwendbar sein sollte.

Zunächst wird man die Erscheinungen im flüssigen Zustande beobachten: ob es mit weisser leuchtender Farbe oder matt röthlich dem Stichloche entströmt; ob das in die Giesspfanne abgestochene Eisen eine verhältnissmässig reine Oberfläche behält oder sich bald mit einer dicken schaumartigen Masse bedeckt, wie es bei stark schwefelhaltigen Eisensorten vorkommt; ob es lange flüssig bleibt oder rasch erstarrt. Zur Prüfung, ob das Eisen (oder die Eisenmischung) zum Abschrecken geneigt ist, giesst man einen dünneren Gegenstand, zerschlägt ihn und untersucht die Bruchfläche. Wählt man dazu ein kleines, sauber gearbeitetes Modell für irgend einen Kunstgussgegenstand und stellt die Form mit Sorgfalt her, so kann man dabei zugleich erproben, ob das Eisen mit reiner glatter Oberfläche erstarrt oder beim Erkalten Ausscheidungen absondert (Anbrand). Hartes Eisen, insbesondere phosphorhaltiges, zeigt an den etwas stärkeren Stellen solcher zarten Gussstücke kleine Löcher, Aussaugungen, beim Erstarren und Schwinden entstanden.

Die wichtigste Prüfung, welche zugleich wichtige Aufschlüsse über die allgemeinen Eigenschaften des untersuchten Gusseisens giebt, ist die Untersuchung auf die Bruchfestigkeit desselben. Man sollte diese Prüfung bei keiner neuen Roheisensorte verabsäumen. Dieselbe wird am einfachsten in der Weise ausgeführt, dass man aus dem zu prüfenden Eisen Stäbe von bestimmtem Querschnitte giesst, dieselben in bestimmter Länge an beiden Enden frei auflegt und durch allmälig gesteigerte Belastung in der Mitte zerbricht. Da die Bruchfestigkeit sowohl durch die Querschnittsform als Art des Gusses, Zeitdauer der Abkühlung u. s. w. wesentlich verändert werden kann, so gebe man, um genaue Vergleiche anstellen zu können, den Stäben für alle Proben ein bestimmtes Normal-Querprofil und trage dafür Sorge, dass der Guss stets in gleicher Weise ausgeführt wird (in nassem oder getrocknetem Sande, stehend oder liegend u. s. w.). Um ein richtiges Durchschnittsresultat zu erhalten, ist es nöthig, dass man mindestens drei Stäbe in einem und demselben Formkasten zusammen einformt und gleichzeitig abgiesst. Diese Prüfung giebt nun Aufschluss 1) über die grössere oder geringere Belastung an und für sich, welche zum Zerbrechen des Stabes erforderlich ist (relative Festigkeit); 2) über die grössere oder geringere Durchbiegung, welche der Stab vor dem Bruche und vor dem Erreichen der Elastizitätsgrenze bei bestimmter Belastung erleidet. Letztere Ermittelung wird häufig vernachlässigt und ist doch von nicht geringer Wichtigkeit für die Anwendung des Eisens zu Gusswaaren. Um je grösser nämlich diese Durchbiegung war, um so leichter wird das Eisen äusseren Einwirkungen durch Schwindung nachgeben, um so geringer ist die Sprödigkeit des Eisens, um so weniger Spannung besitzen die Gussstücke. Um diese Thatsache richtig zu beurtheilen, vergegenwärtige man sich, dass alle die bei der Schwindung auf einzelne Theile des Gussstückes wirkenden Kräfte, welche die Spannung hervorrufen, sofort geringer ausfallen, sobald der ihnen durch die Sprödigkeit des Gusseisens entgegenwirkende Widerstand nachlässt; sie werden meistens schon bei einem geringen Ausweichen der entgegenstehen-

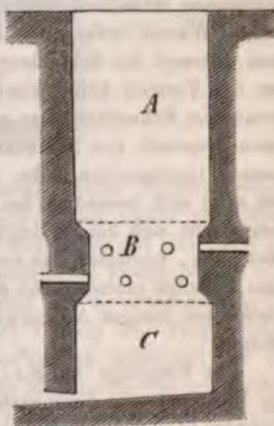
eile des Gussstückes gleich Null. Wo das Gusseisen also jene Eigen-aft nicht besitzt, muss Entstehung von Spannung in den Gussstücken die ausbleibliche Folge sein, sobald eine ungleichmässige Abkühlung Ver-lassung dazu giebt. Hat man durch derartige Versuche im Kleinen die genschaften einer Roheisensorte erprobt, so kann man daran gehen, sie esen Eigenschaften gemäss den Eisenmischungen für wichtigere Güsse zusetzen. Im Allgemeinen lehrt die Erfahrung, dass die Eisensorten ihre nen eigenthümlichen Eigenschaften, soweit dieselben nicht durch das schmelzen verändert werden, mit in das Gemisch hinüber nehmen d diesem nach Verhältniss ihres Zusatzes übertragen. Sprödes, soge-nntes kurzes Eisen, zu einer bessern Sorte gemischt, verschlechtert deren genschaften; zähes, festes Eisen, mit geringerer Sorte gemischt, ver-ssert dieselben. In Betreff der schon früher erwähnten Veränderungen, elche der Umschmelzprocess selbst im Gusseisen hervorruft, muss man:

1) die Verbrennung von Kohle und fremden Beimengungen, deren fluss von der Dauer und Art des Schmelzens abhängig ist,

2) die Umwandlung von Spiegeleisen und weisstrahligem Eisen in aues Eisen durch starke Ueberhitzung und langsame Abkühlung vorzugs-eise im Auge behalten.

Der Kupolofen von H. Krigar (in Hannover)[1]) ist von A. Lang-ans[2]) ausführlich beschrieben worden. Wir theilen diese Beschreibung im uszuge mit. Das Innere der Kupolöfen lässt sich im Allgemeinen in drei heile unterscheiden, *A* den Schacht, in welchem die Brenn- und Schmelz-aterialien vorgewärmt werden, *B* den Ver-ennungs- oder Schmelz-Raum und *C* den isenkasten. Bei den gewöhnlichen Kupolöfen Fig. 3) ist die räumliche Anordnung dieser heile vertical ein Theil über dem anderen, bei n Krigar'schen sind dagegen nur die äume *A* und *B* in verticaler Lage zu einander, r Raum *C* aber ist seitlich und getrennt von nen beiden, steht jedoch durch eine enge hlitzartige Oeffnung mit dem höher liegenden in Verbindung. Die Vorgänge in dem Ofen ig. 3 sind folgende: Vor dem Beginn des chmelzens werden die Räume *C* und *B*, häufig uch wohl noch ein Dritttheil von *A* mit Koks gefüllt, welche auf bekannte Weise angezündet erden, und die man sehr treffend „Füllkoks" ennt; denn einen anderen Zweck als den eeren Raum zu füllen, haben dieselben zum grossen Theil bei diesen Oefen nicht, indem nur ein kleiner Theil derselben

Fig. 3.



1) Jahresbericht 1871 p. 35.

2) A. Langhans, Berggeist 1872 Nr. 23 p. 148; Polyt. Centralbl. 1872 p. 792.

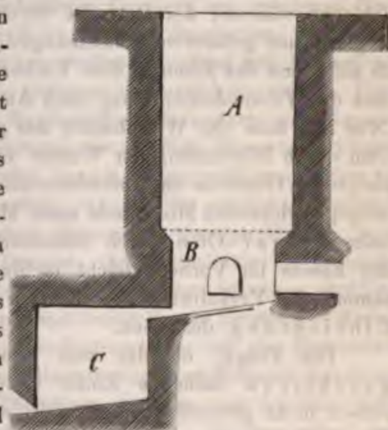
zur wirksamen Verbrennung gelangt. Auf diese Füllkoks kommen die regelmässigen Gichten von Koks, Eisen und etwas Kalk. Sobald der Wind angelassen wird, und geschmolzenes Eisen und Schlacke in den Raum C niedertropfen und denselben anfüllen, suchen die Füllkoks mit dem steigenden Niveau des Eisens ebenfalls zu steigen. In dieser Weise würden sie allmälig vor den Wind und zur Wirkung gelangen, wenn nicht wegen des Gegendrucks der Schmelzsäule im Schachte *A* ein Drängen sowohl von oben als von unten nach dem Raume *B* hin stattfände. Diese letzten Vorgänge wiederholen sich, wenn auch nicht in gleich starkem Maasse, jedoch nach jedem erfolgten Abstich von Neuem.

Dass bei diesen entgegenwirkenden Kräften keine saubere Sonderung der Massen im Eisenkasten erfolgen kann, wie solche im Zustand grösserer Ruhe nach dem hydrostatischen Gesetze eintreten würde, ist klar. Hieraus resultiren folgende Uebelstände: 1) dass nur der kleinere Theil der aufsteigenden Füllkoks zur Verbrennung gelangt, da der andere Theil entweder schon so sehr von Eisen und Schlacke imprägnirt und umhüllt ist, dass er dem Winde keine genügende Angriffsfläche mehr bietet oder überhaupt nicht vor den Wind kommt, theilweise wohl auch zu frühe vorher nutzlos verbrannt ist; 2) dass die Qualität des geschmolzenen Eisens unter der unnöthig langen und innigen Berührung mit den stets schwefelhaltigen Koks leidet und dasselbe sehr häufig mit Schlackentheilchen verunreinigt ist; 3) dass bei dem steten wiederholten Sinken und Steigen des Eisen-Niveaus in *C* je nach den erfolgenden Abstichen ein unregelmässiges Rutschen der Schmelzsäule in *A* und *B* stattfindet, und dass hierbei sehr oft grössere, massige, erst halbgeschmolzene Brucheisenstücke in den Eisenkasten herabrutschen und das darin befindliche Metallbad bedeutend abkühlen, indem sie sich auf Kosten von dessen Wärme auflösen. Das Eintreten des ersten Uebelstandes erkennt man während des Schmelzens daran, dass, zumal bei hohem Eisen-Niveau vor den Formen keine klaren, weissglühenden Koks zu sehen sind, nach beendetem Schmelzen aber untrüglich an dem dem Ofen entfliessenden Teig, einem Gemisch von Schlacke und von völlig mit den beiden anderen Substanzen imprägnirten Koks. Der zweite berührte Uebelstand ist notorisch und zeigt sich besonders bei schwefel- und aschereichen Koks. Der dritte aber macht sich häufig durch die Erscheinung bemerklich, dass man beim Abstechen, nachdem das vorher erhaltene Eisen heiss und dünnflüssig war, ganz plötzlich mattes Eisen erhält; auch kann man das Verrutschen besagter Stücke bei einiger Aufmerksamkeit sehr gut durch die Düsengläser wahrnehmen.

Die Vorgänge im Krigar'schen Ofen (Fig. 4) sind aber folgende: Der Vorheerd oder Eisenkasten *C* wird mit einem halben Scheffel Holzkohlen angewärmt; der Raum *B* wird mit etwas Holz und Koks gefüllt und dies entzündet; hierauf folgen die regulären Gichten. Ist der Ofen in dieser Weise bis zur Gichtöffnung gefüllt, so beginnt das Blasen. Der Raum *B* ist während des ganzen Schmelzens nur mit hellweissen Koks und zwar bis auf seinen Boden gefüllt. Eisen und Schlacke tropfen hindurch und fliessen direct nach *C* ab, wo sie sich in Ruhe nach ihrer specifischen Schwere trennen.

Schmelzmaterial und Brennmaterial wird scharf und sauber getrennt, sobald der Zweck, ersteres zu schmelzen, erreicht ist, und jede weitere unnöthige Berührung beider Substanzen, die zweckwidrig und beiden nachtheilig wäre, wird vermieden. Das zeitweise Abstechen und daraus folgende Sinken und Steigen des Metall-Niveaus in *C* hat auf den Gang der Gichten und des Schmelzens gar keinen Einfluss, desshalb sinkt die Schmelzsäule in *A* und *B* denn auch ganz regelmässig. Grössere Eisenstücke kommen daher selten ungeschmolzen in *B* an; indess selbst wenn dies geschieht, so liegen sie daselbst in reinen weissglühenden Koks und schmelzen allmälig weg. Da ferner nach *C* nur wirklich völlig geschmolzene, tropfbar flüssige Massen gelangen können und diese Massen hier stets die nöthige Ruhe zur Separation und Reinigung finden, so erhält man aus dem Krigar-Ofen immer ein schönes, reines, flüssiges Eisen, dessen Hitzgrad man durch Regulirung des Verhältnisses zwischen Koks- und Eisensatz nach kurzer Erfahrung ganz in der Hand haben wird. Ist das Schmelzen beendet, so wird die Bodenklappe des Raumes *B* geöffnet, und es entfällt dem Ofen eine Partie völlig reiner und noch recht brauchbarer, nur etwas angebrannter Koks, sowie etwaige ungeschmolzene Reste grösserer Brucheisen-Stücke, welche aber ganz rein von Schlacke und ohne Weiteres wie der verwendbar sind. Aus der ebenfalls zu öffnenden Thüre des Vorheerds fliesst die Schlacke rein ab. Hiernach ist der Ofen sauber und seine Herrichtung zum nächsten Guss einfach und leicht zu bewerkstelligen.

Fig. 4.



Aus der Vergleichung der Vorgänge in beiden Oefen leuchtet Folgendes ein: Der Krigar-Ofen vermeidet sämmtliche, oben näher geschilderte Uebelstände, welche der Betrieb der anderen Kupolöfen mit sich führt; er gibt immer flüssiges und reines Roheisen und erfüllt die Hauptaufgabe eines Kupolofens, durch den Schmelzprocess die Natur des zu schmelzenden Metalls möglichst wenig zu verändern (besonderer Vorzug des Tiegelgusses), in hohem Grade. Um eine bestimmte Gussqualität zu erlangen, hat man also nur nöthig, die entsprechende Gattirung von Roheisensorten aufzugeben. Der Krigar-Ofen braucht ferner bedeutend weniger Koks als die gewöhnlichen Oefen, und zwar sowohl an Füllkoks wie an Satzkoks, wie der oben beschriebene Vorgang verdeutlicht und die Erfahrung beweist. Endlich sind die Manipulationen an demselben sehr einfach und bequem, und die Dauerhaftigkeit des Ofens ist von denen, die ihn erprobt, allgemein anerkannt.

Betreffs der Windzuführung ist noch zu bemerken: Krigar führt den nicht hoch gepressten Wind (von 8 bis 9 Zoll Wasserdruck) durch sehr weite

gewölbartige Oeffnungen in den Ofen. Dem einströmenden, vorher etwas angewärmten Luftstrom bietet sich sofort eine grosse Fläche glühender Koks; die Verbrennung ist dadurch eine sehr regelmässige, rasche und intensive, so dass sich an der Gicht gar keine Hitze und Flamme zeigt; erst beim Niederblasen zu Ende des Schmelzens stellt sich Gichtflamme ein. Bei der Weite der Formengewölbe kommt ein Zusetzen derselben durch erkaltete Schlacke nur in sehr unbedeutendem Maasse vor, wodurch das lästige Formenputzen wegfällt. Mag man nun eine höhere oder geringere Windpressung und engere oder weitere Düsen für den Kupolofen geeigneter halten — beiläufig bemerkt, hängt die Entscheidung hierüber sehr von gegebenen localen Verhältnissen, wie Brennmaterial- und Roheisen-Qualität u. s. w. ab —, so muss man doch die vorher geschilderten Hauptvorzüge des Krigar-Ofens unbedingt anerkennen; denn an der Windführung lässt sich, wie leicht einzusehen, ändern, ohne jene Vorzüge des Ofens einzubüssen. Ein nicht geringer Vortheil des Ofens ist auch noch die bequeme Entfernung der Schlacke während des Betriebs durch einen besonderen Stich, zumal bei längeren und grösseren Schmelzungen. Zum Schluss sei noch auf die Frage: ob sich denn das Eisen in dem Vorherd nicht zu sehr abkühle, geantwortet: dass die Wärme-Ausstrahlung nach Aussen nicht stärker wie im gewöhnlichen Ofen ist, dass das Warmhalten des geschmolzenen Eisens im gewöhnlichen Ofen durch Mittheilung der Wärme von oben nach unten bei dem stets aufsteigenden Gasstrom von unbedeutendem Werthe ist und durch die erwähnten entgegenwirkenden Missstände mehr als aufgehoben wird, und dass ausserdem beim Krigar-Ofen durch Benutzung der Tümpelflamme eine Abkühlung des Eisens im Vorherd leicht verhindert werden kann. Es zeugen also sämmtliche Verhältnisse des Krigar-Ofens von durchaus rationeller Einrichtung desselben.

Die Frage, ob das zum Emailliren von eisernen Kochgeschirren dienende Email völlig bleifrei, und der Gebrauch derselben nicht gesundheitsnachtheilig sei, beantwortete Ziureck[1]), welcher für diesen Gegenstand betreffende Polizeiverordnung die erforderlichen chemischen Untersuchungen ausgeführt hat, in der Berliner Polytechnischen Gesellschaft in einem Vortrage, welchem wir Folgendes entnehmen. Als Basis des leicht schmelzbaren Glases, welches das Email darstellt, dient Soda, auch wohl Kali in Form von Salpeter, niemals Kalk; sehr oft wird auch Borax zugesetzt. In den allermeisten Fabriken wurde früher als Base auch Bleioxyd oder Zinkoxyd verwendet. Das Bleioxyd giebt ein leicht schmelzbares Glas von schönem Glanz, und die bleioxydhaltigen Emaillen zeichneten sich stets durch eine sehr schöne, gleichmässig geflossene, glänzende Glasur aus. Leider fehlte die Kehrseite hiervon nicht. Das Bleioxyd derartiger Emaillen ist, zumal dann, wenn es fast ausschliesslich Basis ist, in Essig und anderen sauren Speisegemischen löslich, nicht leicht löslich, aber immerhin in einem solchen Grade, dass demselben gesundheitsnachtheilige Wirkungen zugeschrieben werden müssen. In einem (aus Belgien stammenden)

1) Ziureck, Deutsche Industriezeit. 1871 Nr. 48 p. 478.

emaillirten schmiedeeisernen Schmortopf gingen dadurch, dass 1 Liter Essig von 8 Proc. Essigsäuregehalt 1 Stunde lang darin gekocht wurde, 15 Milligramm Bleioxyd in Lösung. Bei quantitativer Analyse der Gläser fand sich Bleioxyd als ausschliessliche Base verwendet. Andere damals (vor ca. 7 Jahren) untersuchte bleihaltige Emailen waren nicht durch Essig, wohl aber durch Essigsprit zu zersetzen, resp. aus ihnen das Bleioxyd ausziehbar. Im ersteren Falle waren wirklich nachweisbare Bleivergiftungs-Symptome die Veranlassung zu der Untersuchung gewesen. Dies gab den Impuls zu der Untersuchung der Emaillen überhaupt, und Ziureck ging dabei von dem Gesichtspunkte aus, dass alle bleihaltigen Emailen, aus denen durch 6 Proc. Essigsäure enthaltenden Essig Blei gelöst werde, als gesundheitsnachtheilig zu bezeichnen seien. Dasselbe galt vom Zinnoxyd. Ein Zusatz von Zinkoxyd erhöht gleichfalls sehr erheblich den Glanz des Emailles und fördert dessen Leichtflüssigkeit. Zinkhaltige Emailen zersetzen sich aber relativ noch leichter, als bleihaltige. Ziureck hat auch hierbei den Grundsatz festgehalten, dass alle diejenigen zinkhaltigen Emailen, aus welcher 6 Proc. Essigsäure enthaltender Essig Zinkoxyd zu lösen im Stande ist, als gesundheitsnachtheilig, resp. zur Emaillirung von Gefässen, welche zum Kochen von Speisen verwendet werden sollen, nicht geeignet zu bezeichnen seien. Diese Anschauungen wurden auch von dem Berliner Polizeipräsidium gebilligt und waren die Veranlassung, dass die Geschirre der Gräflich Einsiedel'schen Eisengiesserei zu Lauchhammer, welche damals allein vollkommen frei von Bleioxyd und Zinkoxyd befunden worden, als solche empfohlen wurden. Dies hatte aber zur Folge, dass nun auch die meisten übrigen Werke, unter anderen die königl. Eisenhütte zu Gleiwitz, die Marienhütte bei Kotzenau von Schlittgen und Haase, die Wilhelmshütte bei Sprottau, bald ein ebenso vollkommen von Blei- und Zinkoxyd freies Email lieferten. Als ein Fortschritt in dem hier besprochenen Industriezweige ist die Herstellung schmiedeeiserner Gefässe zu erwähnen, die mit einer von Metallen (auch von Zinn) freien Glasur emaillirt sind. Dieselben stammen aus der dem Herrn Emil Soltmann gehörenden Eisenhütte bei Thale. Es liegt nahe, dass schmiedeeiserne Geschirre sich durch grössere Haltbarkeit auszeichnen. Ausserdem ist es möglich, dieselben noch dünnwandiger herzustellen, als gusseiserne Geschirre. In der Glasur der erwähnten Geschirre ist Thonerde das färbende, resp. weiss machende Material. Die Glasur widersteht dem Essig vollkommen und wird durch verdünnte Salzsäure erst nach mehrstündigem Kochen aufgeschlossen. Obgleich die Farbe dieser Emaile nicht so schön weiss ist, als die der anderen, zinnhaltigen Emailen, so ist dieselbe doch in hohem Grade vollkommen und entspricht allen Anforderungen, welche die Sanitätspolizei an dieselbe machen kann. Dem Verf. vorstehender Notiz scheinen die derartigen rheinischen Fabrikate, wie sie von J. Assmann in Neuwied, Dahm, Knödchen und Kirchner in Fraulautern bei Saarlouis, B. G. Weissmüller und Comp. in Düsseldorf, Philippi und Cetto in Stromberg auf der Casseler Ausstellung des Jahres 1870 sich befanden, nicht bekannt geworden zu sein. Dieselben sind aussen dunkel blau oder dunkel blaugrau emaillirt, innen mehr oder weniger grau-

weiss. In Schönheit der Form und des Aussehens übertreffen diese Fabrikate um vieles die der Eisenhütte im Thale, ohne einen entsprechend höheren Preis zu haben[1]). Der emaillirte Eisenguss ist durch das unzerbrechliche, weit gefälligere und mannigfaltige, beiderseitig emaillirte Blech unserer rheinischen Fabriken verdrängt worden.

L. Erckmann[2]) (in Alzey, Hessen) bespricht das Aetzen in Kupfer, Messing, Stahl etc.[3]). Zum Hochätzen dieser Metalle verwendet man gewöhnlich Salpetersäure, obgleich dieselbe vielfache Mängel besitzt. Abgesehen von dem erstickenden Geruch, welchen sie entwickelt, hat sie den grossen Fehler, dass die von Stickoxyd herrührende Gasentwickelung den Deckgrund abhebt und das darunter liegende Metall angreift, wodurch die Schrift, Zeichnung etc. verschwommen erscheint. Diese Mängel besitzt eine Chromsäurelösung nicht, und der Verf. kann die unten angegebene Lösung zu den erwähnten Aetzungen sehr empfehlen. Die Wirkung ist allerdings langsamer; dagegen wird man durch keinen unangenehmen Geruch belästigt, keine Gasentwickelung tritt ein, und der Deckgrund bleibt unverändert, wodurch die Schrift, Zeichnung etc. scharf heraus tritt. Gold Platin etc. werden von Chromsäure nicht angegriffen; dagegen bildet sich auf Silber nach einigen Secunden eine rothe Schicht von chromsaurem Silberoxyd, ein Beweis, dass das Silber angegriffen wird. Zum Tiefätzen kann man die Lösung selbstverständlich auch benutzen; ob aber der Künstler sie zum Aetzen in Stahl- und Kupferplatten gebrauchen kann, lässt der Verf. dahin gestellt sein, obgleich die Chromsäurelösung, mit Wasser verdünnt, für ihn die grössten Annehmlichkeiten hätte. Zum Zweck der Bereitung der Lösung der Chromsäure löst man in der Wärme in 800 Gramm Wasser 150 Gramm käufliches doppeltchromsaures Kali und setzt alsdann 200 Cubikcentimeter englische Schwefelsäure zu. Nachdem die Mischung erkaltet ist, füllt man sie in Glasgefässe und hebt sie zum Gebrauche auf. Beim Gebrauche geht die anfangs gelbe Färbung in eine grüne über. Ist die Flüssigkeit endlich rein grün geworden, so hat sie ihre oxydirende Kraft verloren und ist durch neue zu ersetzen.

Zur Verwendung der Weissblechabschnitzel[4]) sind zahlreiche Methoden vorgeschlagen worden, die sich aber fast alle nach der einen oder andern Richtung hin als mangelhaft erwiesen haben. In einer Besprechung derselben glaubt Ad. Ott[5]) den Engländer Edw. Schunk[6]) als

1) H. Meidinger, Bad. Gewerbezeit. 1872 Nr. 4.

2) L. Erckmann, Hess. Gewerbebl. 1871 Nr. 37 p. 293; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1513; Chem. Centralbl. 1872 p. 48.

3) Ohne Gasentwicklung ätzen und zwar in vortrefflicher Weise auf Kupfer eine mit Salzsäure ersetzte Lösung von Kaliumchlorat und auf Eisen und Stahl eine Lösung von Jod in Jodkalium. Vgl. H. Schwarz und R. Böhme (1848), Ann. der Chemie u. Pharm. LXVI p. 63; Dingl. Journ. CIX p. 313; Liebig u. Kopp, Jahresbericht 1847/48 p. 1027. (d. Red.)

4) Jahresbericht 1857 p. 32; 1859 p. 128 u. 260; 1869 p. 31.

5) Ad. Ott, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 894; Dingl. Journ. CCIII p. 74; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1872 p. 232; Berggeist 1872 Nr. 42 p. 271; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 485; 1872 p. 83.

6) Vergl. Liebig u. Kopp, Jahresbericht 1849 p. 637 u. Jahresber. 1857 p. 33.

ihn ersten bezeichnen zu können, der sich mit diesem Gegenstande näher beschäftigt habe. Schunk liess sich 1848 drei verschiedene Methoden zur Gewinnung des Zinnes der Weissblechschnitzel patentiren; die erste beruht auf Anwendung einer Schwefelnatriumlösung, die zweite auf der von Sodalauge und Glätte, die dritte auf der einer Lösung von chromsaurem Kali und Aetznatron. Die erste Methode bezeichnete Schunk als die beste, da mit ihrer Hilfe das Zinn am vollständigsten gewonnen werde, während bei der zweiten metallisches Blei und bei der dritten Chromoxyd gefällt werde. Im Jahre 1854 liess sich J. Higgin in Manchester ein Verfahren in England patentiren, nach welchem zur Lösung des Zinnes ein Gemisch von 16 Ctrn. Salpetersäure mit 320 Gallons Wasser, versetzt mit $1^3/_4$ Ctr. Natronsalpeter, verwendet und das Zinn durch Aetzkalk gefällt wurde. (Das Verfahren ist von Higgin später zur Darstellung von zinnsaurem Natron verwendet worden[1]). C. F. Claus (Patent von 1857) will das Zinn in einer überschüssigen Schwefel enthaltenden Lösung von Schwefecalcium lösen, das gelöste Schwefelzinn durch Salzsäure fällen und nach Umwandlung in Zinnoxyd zu Zinn reduciren. (Eine Abänderung dieses Verfahrens von Dullo ist 1865 beschrieben[2]). Im gleichen Jahr versuchte Alex. Parkes die Anwendung des Quecksilbers für den fraglichen Zweck. Werden 20 Pfd. Quecksilber mit 1 bis 2 Ctrn. Weissblechabfällen mit oder ohne Wasser oder eine schwache Säure in einen Behälter gebracht, der in rotirender Bewegung erhalten wird, so wird nach seiner Angabe bei einer Temperatur von ca. 21° C. das Zinn in $^1/_2$ Stunde vom Eisen abgeschieden und kann aus dem entstehenden Zinnamalgam durch Destillation metallisch wieder erhalten werden. Im Jahre 1858 empfahl Parkes dagegen zur Gewinnung des Zinnes concentrirtes Vitriolöl anzuwenden, welches das Eisen um so weniger angreife, je concentrirter es ist. Vitriolöl von 1,65 bis 1,85 specifischem Gewicht löse bei 38° C. das Zinn in 20 bis 30 Minuten und letzteres könne dann aus der Lösung auf irgend eine geeignete Weise wiedergewonnen werden. — J. M. Patterson in Woodbury, New-Jersey (Patent von 1863), will die Weissblechabfälle in geschmolzenes Blei bringen und soweit erhitzen, dass die Verzinnung abschmilzt; die entstehende Bleizinnlegirung soll dann durch Zinnzusatz auf einen derartigen Gehalt gebracht werden, dass sie als Loth verwendet werden kann. Everett in Neuyork empfahl 1865 die Weissblechabfälle beim Verschmelzen von Bleiglanz zuzusetzen. Das neueste in den Verein. Staaten vorgeschlagene Verfahren endlich ist das von Sturdevant & Harmon in Neuyork. Danach sollen die Weissblechabfälle in einen Behälter mit durchlochtem Boden gebracht werden, in welchem die Verzinnung durch eingeführte heisse Luft und Dampf geschmolzen werden soll; dass durch die Bodenöffnungen abtropfende geschmolzene Zinn wird in einem darunter befindlichen Behälter angesammelt. Ein anderes (in England) patentirtes Verfahren von J. Trottier[3]), in Hennebout, Frankreich

---

1) Jahresbericht 1865 p. 389.
2) Jahresbericht 1865 p. 389.
3) J. Trottier, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 891.

besteht darin, dass die Abfälle mit Salzsäure bis zur völligen Auflösung des Zinnes behandelt werden und aus der decantirten Lösung das Zinn durch ein leicht oxydirbares Metall, wie Zink, Eisen etc., in Pulverform niedergeschlagen wird [1]).

Die Anforderungen, die man an jedes Verfahren zur Verwerthung der Weissblechabfälle stellt, bestehen darin, dass das Eisen vollständig von Zinn befreit, das Zinn in leichtverkäuflicher Form erhalten wird und endlich dass das Verfahren billig ist. Mit den Methoden von Schunk und Claus hat Ott überhaupt keine befriedigenden Resultate erhalten. So wurden bei einem Versuch Weissblechabfälle 6 Stunden lang in kochende Natronlauge gebracht, dann herausgenommen und mit Wasser abgewaschen. Das aus diesen Abfällen hergestellte Eisen verhielt sich bei Schweisshitze ganz gut, war aber im höchsten Grad kaltbrüchig; die Analyse ergab einen Zinngehalt von 0,54 Proc. Bei einem zweiten Versuch wurden Weissblechabfälle in Natronlauge von 1,27 spec. Gewicht gekocht, die $^1/_3$ ihres Gewichtes Schwefelblumen enthielt. Nach zweistündigem Kochen wurden die Schnitzel herausgenommen, abgewaschen und auf Zinn probirt. Da sich dieses als vorhanden erwies, wurde das Kochen noch $1^1/_2$ Stunde lang fortgesetzt; auch dann noch liess sich Zinn nachweisen. Es zeigte sich, dass sich eine Schicht von Schwefelzinn und Schwefeleisen gebildet hatte, welche das darunter liegende Metall vor weiterer Einwirkung schützte. Endlich bei einem dritten Versuch wurden die Abfälle in Natronlauge von 1,27 specif. Gewicht gekocht, die $^1/_3$ ihres Gewichtes Mennige enthielt. Auch nach lange fortgesetztem Kochen konnte aber auf diese Weise nur ein Theil des Zinnüberzuges unter Abscheidung von schwammigem metallischen Blei gewonnen werden. — Nach Higgin's Verfahren wird das Weissblech vollständig von Zinn befreit und aus der erhaltenen Lösung kann sofort metallisches Zinn gefällt werden. Da aber hierbei Natronsalpeter mit verwendet wird, so wird ein ansehnlicher Theil der Salzsäure dadurch unwirksam, dass sie ihr Chlor an das Natrium des Salpeters abgibt; in Folge dessen wird das Bad rasch erschöpft. Im Uebrigen aber giebt das Verfahren genügende Resultate. — Die von Parkes empfohlene Verwendung von Quecksilber zur Gewinnung des Zinnes der Weissblechabfälle hat den Nachtheil, dass die beim Leeren des rotirenden Gefässes entweichenden Quecksilberdämpfe für die Gesundheit der Arbeiter gefährlich sind, und ist ausserdem wegen der schwierigen Herstellung eines genügend dicht schliessenden Behälters unpractisch. Das ebenfalls von Parkes vorgeschlagene Vitriolöl würde die angewendeten Gefässe zu rasch zerstören und ausserdem zu theuer sein. Was endlich die Methoden von Patterson und von Sturdevant & Harmon betrifft, so liefern sie das Eisen nicht so zinnfrei, dass es zu irgend brauchbarem Schmiedeeisen verwendet werden könnte.

Neuerdings hat sich nun Ad. Ott selbst in England ein Verfahren zur Verwerthung der Weissblechabfälle patentiren lassen. Dieses Verfahren wird jetzt in Neuyork im Grossen ausgeführt. Die Gewinnung des

1) Vergl. Jahresbericht 1859 p. 128; 1869 p. 31.

Zinnes aus den Weissblechabfällen erfolgt mittelst eines Gemisches von Säuren, die auch das in der Verzinnung geringerer Blechsorten enthaltene Blei auflösen. Aus dieser Lösung wird das Blei und dann, durch Zinkblech, das Zinn ausgefällt, welches dann mit Wasser ausgewaschen und eingeschmolzen wird. Die Säuren lösen auch ca. 5 Proc. Eisen; von dem zur Fällung des Zinnes angewendeten Zink wird etwa 1 Thl. auf 2 Thle. Zinn gelöst und es besteht daher die erhaltene Flüssigkeit aus einem Gemisch von Eisen- und Zinksalz. Sie kann zum Imprägniren von Holz nach Burnett's Verfahren, als Desinfectionsmittel, sowie zur Darstellung verschiedener Anstrichfarben Verwendung finden. Das von Zinn befreite Eisen wird in Wasser, dann in schwacher alkalischer Lauge und darauf wieder mit Wasser gewaschen; es wird an Eisenwerke verkauft, wo es beim Puddeln mit zugesetzt wird. Ott nimmt, wie er mittheilt, diesen chemischen Process keineswegs für sich in Anspruch, bezeichnet vielmehr als Neuheit seines Verfahrens nur die Anwendung geeigneter Apparate, welche es ermöglichen, grosse Quantitäten der Weissblechabfälle auf einmal aufzuarbeiten. Es werden nämlich diese Abfälle in eine kupferne durchlöcherte Trommel gebracht und diese wird durch einen Krahn nach einander in verschiedene Kufen eingelegt, die in einem Halbkreis um den Krahn herum angeordnet sind. Sämmtliche Kufen sind mit Lagern für die Achse der Trommel versehen, die in ihnen durch Maschinenbetrieb in Umdrehung versetzt wird. Die Trommel ist 1,8 Meter lang, hat 1,95 Met. Durchmesser, besteht in ihrem cylindrischen Theil aus 3 Millim. und an den Stirnflächen aus 7 Millim. starkem Kupferblech, ist auf ihrem Umfang mit Löchern versehen, die $9^1/_2$ Millim. Durchmesser haben und 50 Millim. auseinanderstehen, und ist mit Kupferstangen von 19 Millim. Durchmesser umbunden; zum Ein- und Ausbringen der Abfälle dient eine zweiflügelige Thür. Diese Trommel wird nacheinander in die erwähnten vier Kufen gebracht, von denen die erste das Säurebad, die zweite ein schwach alkalisches Bad, die dritte Wasser und endlich die vierte wieder ein alkalisches Bad enthält. Die vier Kufen sind gleich gross; sie bestehen aus 64 Millim. starkem Tannenholz, sind 1,3 Met. tief, 2,2 Met. lang und 1,9 Met. breit. Die Lager der Trommel in allen vier Kufen sind derart angebracht, dass die Trommel stets nur die Hälfte in das Bad eintaucht. Die erste Kufe, welche das Säurebad enthält, ist mit Glasplatten ausgekleidet, die mit Zeiodelith (einer aus Schwefel und Speckstein bestehenden Masse) verbunden sind. Die Füllung der Trommel beträgt durchschnittlich 430 Kilogr., die gesammte Dauer des Processes einschliesslich des Entleerens der Trommel 1 Stunde und 11 Minuten; täglich werden mit 6 Arbeitern etwa 3600 Kilogr. von Zinn befreites Eisenblech geliefert. Auf 1000 Kilogr. Abfälle werden durchschnittlich 242 Kilogr. Salzsäure und 7 Kilogr. Salpetersäure verbraucht; die Salpetersäure wird dem Säurebade zugesetzt, wenn dasselbe nahezu erschöpft ist. Im Anfang der Arbeit wird das Säuregefäss zu $^2/_3$ mit Salzsäure von 20° Bé. angefüllt. Nach vollständiger Sättigung wird die Säure in kupfernen Kesseln auf ein Drittel ihres Volumen abgedampft, *das etwa vorhandene* Blei durch Zusatz von etwas *Schwefelsäure niedergeschlagen, die klare* Lösung nach dem Absetzen des

schwefelsauren Bleioxyd in grosse Holzbottiche abgzogen und nachdem sie mit ihrem doppelten Volumen Wasser verdünnt ist, wird das Zinn durch Zink, von dem 32,6 Theile auf 58 Th. Zinn gebraucht werden, ausgefällt. Das Zinn, von dem pro 100 Kilogr. Abfälle durchschnittlich 5 Kilogr. erhalten werden, wird mit 30 Cents pro Pfd. bezahlt, die von Zinn befreiten Eisenbleche dagegen mit 30 bis 35 Doll. pro Ton; doch glaubt man, dass man für letztere höhere Preise werde erzielen können, sobald dieselben, wie zu erwarten, Verwendung bei der Darstellung von Cementkupfer, zur Darstellung von Stahl etc. finden werden. Die Menge der Weissblechabfälle, die in Neuyork und etwa 15 geogr. Meilen im Umkreis producirt werden, wird auf jährlich etwa 180,000 Ctr., etwa 1/4 der jährlichen Eisenblechproduktion der Verein. Staaten, geschätzt.

IV. *Statistika über Eisenproduction.*

Im Jahr 1871 ist die Einfuhr von Eisen aller Art in das Zollvereinsgebiet (Deutsches Reich) so bedeutend gewesen, wie noch nie, theils in Folge der im Jahr 1870 eingetretenen Ermässigung der Eisenzölle, hauptsächlich aber weil in Folge des grossartigen Aufschwunges, welchen das Maschinen- und Fabrikwesen nach Beendigung des Krieges genommen haben, unsere inländische Eisenproduction nicht im Stand gewesen ist, den starken Bedarf allein zu befriedigen. Die Gesammteinfuhr von Roheisen und altem Brucheisen betrug:

1871	1870	1869	1868
8,816621 Ctr.	4,586684 Ctr.	3,794915 Ctr.	2,650506 Ctr.

hat sich also gegen 1870 um 92 Proc., gegen 1869 um 132 Proc. und gegen 1868 um 233 Proc. höher gestellt. Die erheblichste Einfuhr fand bei preussischen Zollämtern mit 6,779908 Ctrn. (gegen 3,315155 Ctr. im Jahre 1870, 2,668272 Ctr. im Jahre 1869 und 1,937877 Ctr. im Jahre 1868) statt und waren hierbei betheiligt

		1771	1870
die Rheinprovinz	mit	3,340933 Ctr.	1,655525 Ctr.
Pommern	-	981215 -	586019 -
Westphalen	-	733857 -	321003 -
Hannover	-	550423 -	395635 -
Berlin	-	302134 -	150964 -
Provinz Sachsen	-	221227 -	144054 -
Westpreussen	-	183455 -	102814 -
Ostpreussen	-	152131 -	46172 -
Schlesien	-	111576 -	78499 -
Schleswig-Holstein	-	86088 -	78496 -

Die Mehreinfuhr trifft also nicht allein auf die mehr auf den Bezug englischen Roheisens angewiesenen östlichen Provinzen, sondern hauptsächlich auf Westphalen und die Rheinprovinz, die Hauptsitze unsrer eignen *Eisenproduction.*

Nächst Preussen weisen eine erheblichere Einfuhr nach:

	1871	1870	1869	1868
Bayern	1,105252 Ctr.	683515 Ctr.	518208 Ctr.	336431 Ctr.
Königr. Sachsen	245784 -	261419 -	315851 -	217796 -
Baden	204894 -	109897 -	105527 -	76588 -
Hessen	120314 -	88635 -	83793 -	41358 -

In ähnlichem Umfang wie die Einfuhr von Roheisen zeigt auch diejenige von Materialeisen aller Art für 1871 eine erhebliche Zunahme. Es gingen ein:

	1871 Ctr.	1870 Ctr.	1869 Ctr.	1868 Ctr.
geschmiedetes etc. Eisen in Stäben .	512713	160727	166130	153799
Eisenbahnschienen	102271	49932	46631	92218
Roh- und Cementstahl, Guss- und raff. Stahl	57714	41200	37674	47898
grober Eisen- und Stahldraht . .	17526	9770	12934	9847
zu groben Bestandtheilen v. Wagen etc. roh vorgeschmiedetes Eisen .	23622	8368	6165	4687
Luppeneisen, roher Stahl in Blöcken oder Gussstücken	7107	3522	3737	2681
Façoneisen, Radkranzeisen, Anker- und Schiffsketten	44946	45076	57340	44785
schwarzes Eisenblech, rohes Stahlblech, rohe Eisen- u. Stahlplatten.	118851	34981	34716	40002
feiner Eisen- und Stahldraht . . .	8906	6360	6698	13054
gefirnisstes Eisenblech, polirtes Stahlblech, polirte Eisen- und Stahlplatten	5216	453	182	130
Weissblech	20496	6379	6379	5457

B. Stabeisenerzeugung.

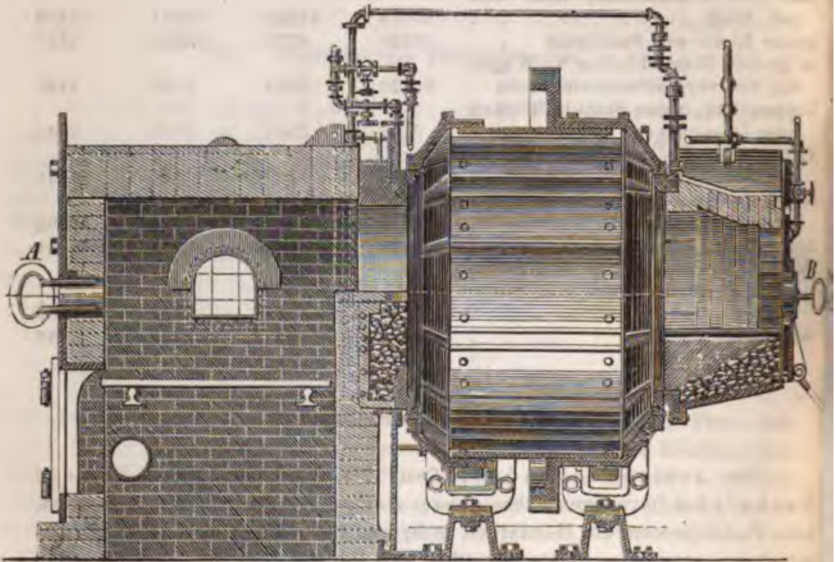
Der rotirende Puddelofen des Nordamerikaners Samuel Danks[1]) hat im vorigen Jahre grosses Aufsehen gemacht. Das Bestreben, beim Puddelprocess die Handarbeit mehr und mehr durch mechanische Hilfsmittel zu ersetzen, führte zunächst zur Construction des mechanischen Puddlers, dann zur Erfindung von beweglichen Oefen. Die neueste derartige Construction ist eben der erwähnte rotirende Ofen, welche die Figuren (Fig. 5 bis 9) illustriren.

Der Ofen hat einen dem der gewöhnlichen Puddelöfen scheinbar ähnlichen Rost, der sich aber doch in mancher Beziehung unterscheidet. Zunächst ist zu erwähnen, dass der Apparat mit Unterwind betrieben wird, und dass ausserdem noch über dem Rost die erforderliche Verbrennungsluft für die Gase, ebenfalls comprimirt, eingeführt wird. Der Zufluss der letzterwähnten Luft geschieht durch eine Reihe schwacher Düsen und kann von

1) Berggeist 1871 Nr. 96; 1872 Nr. 10 p. 59; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1872 p. 55, 63, 70, 130. Dingl. Journ. CCIII p. 277, 218 [illegible] Pol[illegible] [illegible]bl. 1872 p. 202, 310, 519; Chem. Centralbl. 1872 p. 15[illegible]

aussen durch eine Klappe regulirt werden, damit man den Verbrennungszustand der Gase in der Hand habe. Die Feuerbrücke wird durch eine mit Wasser gekühlte Platte gestützt, und ähnliche Kühlungen sollen auch in den übrigen Wänden des Feuerraumes eingemauert sein. Die Anschlüsse des feststehenden Feuerraumes und des Drehherdes sind, wie Danks angiebt, zur Vermeidung des Verschleisses aus Hartgussringen gemacht; der Drehherd selbst hat eine zweitheilige Armatur, die über einander geschoben wird und im Innern mit vorspringenden Ringen und Rippen versehen ist, welche das Futter des Ofens festhalten sollen. Diese Armatur trägt zwei Spuren für die Gleitrollen, auf denen der Apparat beweglich aufruht, und

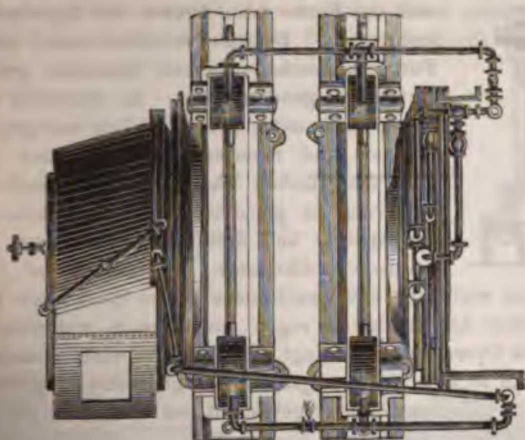
Fig. 5.



das Zahnrad, auf welches von einer kleinen oscillirenden Dampfmaschine die Bewegung übertragen wird. Während die eine Oeffnung des rotirenden Ofenherdes mit der wassergekühlten Feuerbrücke zusammenstösst, dient die andere als Einsatz- und als Arbeitsthür (d. h. zum Ausziehen der fertigen Luppen) und wird deswegen mit der Esse des Ganzen durch einen beweglichen Fuchs verbunden, der an einem beweglichen Schlitten aufgehängt ist. Eine kleine verschliessbare Oeffnung in dem Fuchse *B* erlaubt die Beobachtung des Processes, während Alles im Gange ist, und wird ebenfalls mit Wasser gekühlt. Wenn die Luppen fertig sind, schiebt man den Fuchs bei Seite, bringt die Gabel an die bei der Rotation sich niederwärts bewegende Seite des Apparates, lässt denselben eine Vierteldrehung machen und rollt auf diese Weise die Luppen auf die Gabel. In Cincinnati hat man Luppen

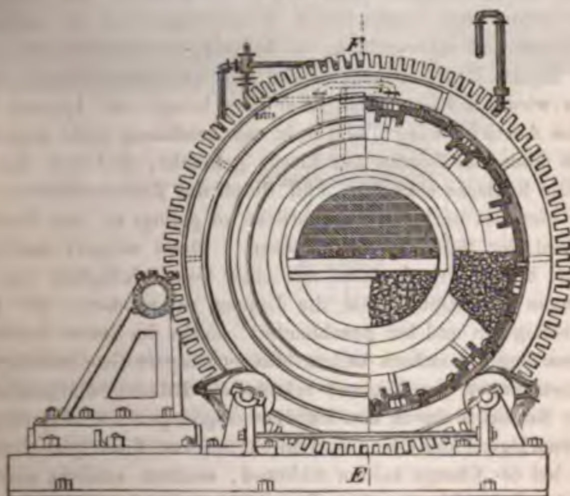
650 bis 1000 Pfd. gepuddelt und selbst Chargen von über 1400 Pfd.,
che dann in einer Luppe beisammen blieben, und hat im Allgemeinen ge-
len, dass, obwohl es mit Zuhilfenahme von Handarbeit leicht ist, die

Fig. 6.



rge zu theilen, es vortheilhafter erscheint, kleine Chargen und diese zu
iner Luppe zu verarbeiten. Das Zängen der Luppe geschieht in einer

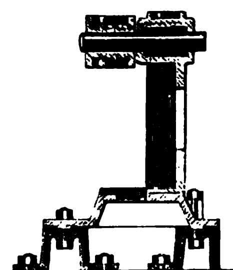
Fig. 7.



penquetsche, deren Abbildung noch nicht vorliegt. Dies sind die
uptumrisse der constructiven Eigenthümlichkeit des Danks'schen

Ofens. Es kommt nun noch der wesentlichste Punkt aller solcher beweglichen Apparate — das Futter. Es ist klar, dass die bisher proponirten Rotationsöfen, z. B. der sonst in jeder Beziehung vortreffliche von Menelaus[1]), nur aus dem Grunde keinen Erfolg hatten, weil kein haltbares Futter zu finden war, oder weil das Futter beim Drehen des Apparates leicht losbröckelt. Danks versichert nun, dass seine Fütterungsmethode bessere Resultate gebe, und verfährt folgendermassen. Er überzieht zunächst die Armatur mit einem zähen Teig aus gepulvertem Eisenerz und feuerfestem Thon; dann giebt er etwa den fünften Theil der noch nothwendigen Fütterung an gepulvertem Eisenerz hinzu, heizt den Apparat und dreht ihn langsam um, bis das Eisenerz vollkommen geschmolzen ist; in den Sumpf von Eisenerz wirft man nun verschiedene grosse Stücke von Eisenerz, die 2 bis 6 Zoll über das Bad heraus ragen, und lässt es erstarren. Dann wiederholt man die Operation und bringt den Sumpf an einer anderen Stelle zum Erstarren, und so fort, bis der ganze Ofen gleichmässig gefüttert ist. Es werden 2 bis $2^1/_2$ Tonnen Eisenerz gebraucht, um einen Ofen zu 700 Pfd. Charge zu füttern.

Fig. 8.



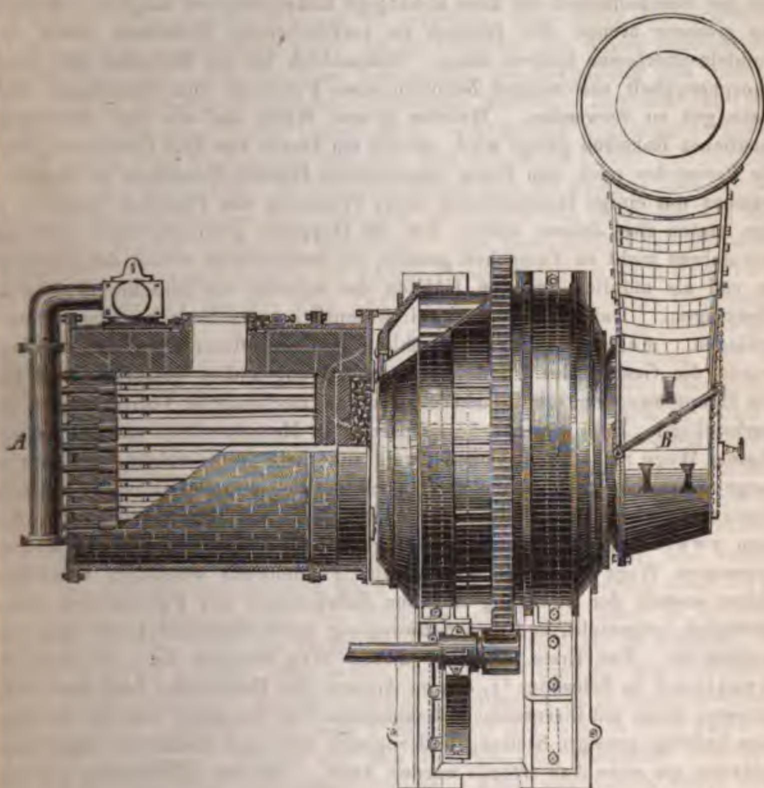
Der Betrieb ist folgender: Man füllt das Roheisen entweder flüssig ein oder giebt es im festen Zustande auf; im letzteren Falle dauert das Schmelzen 30 bis 35 Minuten bei theilweiser Drehung des Apparates. Sobald das Roheisen flüssig ist, dreht man ein, auch zwei Mal in der Minute um und behält diese Geschwindigkeit etwa 5 bis 10 Minuten lang bei; während dieser Zeit spritzt man einen feinen Wasserstrahl auf die niedergehende Wand des Ofens und verursacht so ein Abspringen von Schlacken und Eisensinter, der in dem Bade zu Boden sinkt und oxydirend wirkt. Nach 5 bis 10 Minuten wird das Eisen dick, und man bringt den Apparat zum Stillstand. Eine Abstichöffnung (welche in der Zeichnung nicht angedeutet ist) wird gerade über das Niveau des Eisens gebracht, und nun die Hitze gesteigert. Die Schlacke schmilzt, und durch das Zurückschieben des teigig gewordenen Metalles nach der Feuerbrücke zu gelingt es dem Puddler, den grössten Theil der Schlacke abzustechen. Dann steigert man die Hitze nochmals und bewegt den Apparat mit einer Geschwindigkeit von sechs bis acht Drehungen pro Minute, um die Luppen zu machen; der Inhalt des Apparates, heftig hin und her geschleudert, macht das letzte Stadium durch, und das Eisen beginnt sich zu ballen. Eine geringere Geschwindigkeit (zwei bis drei Umwälzungen pro Minute) erlaubt die Bildung der Luppe, welche nach einiger Nachhilfe durch den Puddler ausgezogen und abgezängt werden kann. Aus dem Futter des Ofens werden ca. 50 Proc. Eisen gezogen, und man hat deshalb bei der Charge keinen Abbrand, sondern erreicht eine Zunahme von 10 bis 15 Proc. Eisen. Das Erz muss aber ziemlich rein sein, darf

1) *Vgl. Jahresbericht 1866* p. 38.

namentlich nicht über 5 Proc. Silicium enthalten, und muss einen ziemlichen Grad von Strengflüssigkeit besitzen.

Es ist von grossem Interesse, P. Tunner's Ansicht über Dank's Puddelofen (den er als Complement des Bessemer Processes betrachtet) kennen zu lernen. Tunner[1]) drückt sich folgendermassen aus: Wiederholt ist die Ansicht ausgesprochen worden, dass es gegenüber den allseitigen Fortschritten auf dem industriellen Gebiete, wodurch das laufende Jahrhun-

Fig. 9.



dert sich auszeichne, sehr befremdend sei, dass eine rein mechanische und in so hohem Grade anstrengende Arbeit, wie es das Puddeln ist, noch immer und fast ausschliesslich durch Menschenhände verrichtet werde. Die Speculation und der Drang nach Erwerb haben es sogar dahin gebracht, dass den

1) P. Tunner, Oesterreich. Zeitschrift für Berg- u. Hüttenofen 1872 Nr. 18; Berggeist 1872 Nr. 36 p. 234; Dingl. Journ. CCIV p. 282; Polyt. Centralbl. 1872 p. 661.

Puddlern die Arbeit in neuester Zeit noch bedeutend erschwert worden ist, indem beispielsweise in Steiermark bei einem einfachen Puddlingsofen das Gewicht der Roheisen-Charge von anfänglichen 300 Pfd. bis zu 600 Pfd. gesteigert, und in nahe demselben Verhältniss das Gewicht der Arbeits-Krücken und -Stangen erhöht und überdies die Chargenzahl in der 12stündigen Arbeitsdauer von 8 bis 9 auf 10 bis 13 vermehrt worden ist. Grosse Befriedigung gewährt die Thatsache, dass das Bessemern in allen Eisen producirenden Ländern mit jedem Jahre mehr Boden gewinnt. Aber leider sind nach dem bisherigen Stande für das Bessemern nur gewisse, hauptsächlich von der Beschaffenheit der Erze abhängige Roheisensorten tauglich, weshalb die grössere Menge des jährlich zu verfrischenden Roheisens noch dem Puddeln überlassen bleiben muss. Bekanntlich ist ein Roheisen mit einem Phosphorgehalt von einigen Zehnteln eines Procentes zum Bessemern nicht mehr gut zu verwenden. Welcher grosse Werth auf ein zum Bessemern taugliches Roheisen gelegt wird, erhellt am besten aus dem Umstande, dass die Preise des nach den Erzen sogenannten Hämatit-Roheisens in England, welches nur einige Hunderttheile eines Procentes von Phosphor enthält, in den letzten zwei Jahren nahezu auf das Doppelte gestiegen sind. Es hat seit Jahren nicht an Versuchen gefehlt, die mechanische Arbeit des Puddlers so viel als möglich aus den Händen der Arbeiter auf Maschinenkräfte zu übertragen. Dabei hat man zwei wesentlich verschiedene Wege eingeschlagen. Auf dem zuerst erwählten und am öftersten betretenen Wege wurde die Gestalt des Puddelofens nahezu ungeändert gelassen, und nur die Hauptbewegung der Rührkrücken durch mechanische Vorrichtungen bewerkstelligt. Eine wesentliche Ersparung an Menschenkraft war und ist auf diesem Wege nicht zu erreichen, weil alle diese Rührvorrichtungen nur so lange anwendbar sind, als das Eisen noch ziemlich dünnflüssig ist, in welchem Zustande auch für den Puddler die Arbeit nicht am schwersten fällt. Auf dem zweiten, etwas später, aber gleichfalls schon vor mehreren Jahren betretenen Wege wurde die Gestalt des Puddelofens wesentlich verändert, indem anstatt der Bewegung mit den Rührkrücken der Puddlerherd selbst beweglich hergestellt, und dessen Bewegung durch Maschinenkraft vermittelt worden ist. Der Erste, welcher diesen Weg betreten hat, ist wohl A. Oestlund in Schweden [1]), dessen Apparat der Hauptsache nach aus einem grossen, innen mit Eisenschlacke bekleideten Topf (Grapen) besteht, welchem eine beliebig geneigte Stellung und zugleich eine nach Bedarf zu regulirende …ion um seine Axe ertheilt werden kann. Beinahe gleichzeitig mit dem …lund'schen Apparat ward eine vom Herrn Anthony Bessemer [2]) …ondon) erfundene Vorrichtung mit beweglichem, cylindrischem bis eiför… …zwischen dem Feuerroste und der fixen Esse gelegenem Puddlerherde … …ser Apparat dürfte als die Grundlage anzusehen sein, aus …'s Puddlerofen sich herausgebildet hat. Schon im Jahre 1862 … der im Jahre 1871 fand der Verf. auf dem Eisenwerke zu

…bericht 1861 p. 32.
…bericht 1859 p. 26.

Dowlais in Südwales eine ähnliche Vorrichtung, jedoch ausser Verwendung, stehen. Die Versuche mit diesem Apparate wurden von dem als Eisenhüttenmann rühmlichst bekannten Director von Dowlais, Menelaus[1]), durchgeführt, und nach dessen Erklärung nur deshalb eingestellt, weil es nicht gelang, eine haltbare innere Bekleidung des Eisenmantels herzustellen, indem jedes dazu verwendete Material von der Puddlerschlacke rasch zerstört wurde.

Durch eine hauptsächlich aus reichem und reinem Eisenerze bestehende Bekleidung des rotirenden Herdes ist es nun Danks gelungen, derselben einerseits eine etwas längere Dauer und andererseits eine solche Einwirkung auf das zu verpuddelnde Roheisen zu ertheilen, dass durch ein vermehrtes Ausbringen an gepuddeltem Eisen die im Vergleich mit einem gewöhnlichen Puddlerofen noch immer häufigen Reparaturen der Bekleidung und dadurch verursachten Mehrkosten reichlich aufgewogen werden. Zugleich hat 1872 Danks durch einen leicht beweglichen, rechtwinklig abgebogenen Fuchscanal, welcher die Verbindung zwischen dem rotirenden Herde und der Esse herstellt, das Nachsehen, die Zukömmlichkeit und die wenigen noch für den Arbeiter übrigbleibenden Verrichtungen, namentlich das Chargiren und Entleeren des Herdes, wesentlich erleichtert. Ein besonderes Interesse bieten die Verhandlungen, welche in der Versammlung des Iron and Steel Institute vom 19. bis 21. März 1872 zu London über diesen Gegenstand stattgefunden haben. Aus demselben ist zu entnehmen, dass das Danks'sche Maschinenpuddeln namentlich für die Abscheidung des Siliciums und besonders des Phosphors entschieden besser, vollständiger wirkt, als dies in einem gewöhnlichen Puddlerofen der Fall ist. Danks führte an, dass er in Chattanooga (Amerika) Roheisen zu verpuddeln hatte, welches viel Silicium und gegen 2 Proc. Phosphor enthielt, und welches im gewöhnlichen Puddlerofen die Schlackensohle sehr stark angegriffen, dabei aber immer noch ein sehr kaltbrüchiges Puddlereisen geliefert habe; dasselbe Roheisen habe in seinem Maschinen-Puddlerofen ein vermehrtes Ausbringen und eine vorzügliche Qualität von gepuddeltem Eisen gegeben. Diese beiden sonst so gefürchteten Verunreinigungen des Roheisens erscheinen daher in Danks' patentirtem Ofen nicht nur als unschädlich, sondern sogar als nützlich, obgleich Danks gesteht, dass er den chemischen Grund für diese Thatsache nicht angeben könne. Ausser Danks' Puddlerofen ist in dieser erwähnten Versammlung noch der rotirende Puddlerherd des Adam Spencer zur Sprache gekommen, welcher auf dem Puddler- und Walzwerke von West Hartlepool (England) errichtet worden ist. Auch von diesem wurde mehrseitig constatirt, dass aus einem gegen 2 Proc. Phosphor enthaltenden Roheisen ein sehr gutes Stabeisen dargestellt wird, indem die Abscheidung des Phosphors hierbei gleichfalls sehr vollkommen erfolgt. Besonderen Werth legt der Verf. hierbei auf das günstige Urtheil, welches Menelaus in der Versammlung über diese beiden Maschinen-Puddleröfen öffentlich ausgesprochen hat.

1) Jahresbericht 1866 p. 38.

Wenn nach allem dem durch den rotirenden Puddlerherd nicht nur ein rascheres, vollkommeneres und billigeres Puddeln als in den Handpuddleröfen erfolgt, sondern hierbei insbesondere die Abscheidung des Phosphors viel vollständiger stattfindet, der sich als der Hauptfeind des Bessemerns erweist, so muss die Ueberschrift dieses Aufsatzes als gerechtfertigt anerkannt werden. Während der Bessemer-Converter bei den Roheisensorten, welche nur wenig Phosphor enthalten, die Anstrengung des Handpuddelns völlig entbehrlich macht, scheint in dem Maschinen-Puddlerofen wenigstens annähernd derselbe Dienst für die phosphorhaltigen Roheisensorten geboten zu sein. In dem „Berggeist" Nr. 25 (1872) ist eine vergleichende Kostenberechnung einerseits nach den Resultaten bei den einfachen Herdpuddleröfen in Westphalen und andererseits nach den Angaben der englischen Commission über das Danks'sche Maschinenpuddeln, mit Bezug auf die westphälischen Verhältnisse, enthalten. Nach dieser Berechnung würde unter den westphälischen Verhältnissen sogar noch ein kleiner Vortheil auf Seite der gewöhnlichen Handpuddleröfen liegen. Indessen diese Rechnung scheint dem Verf. auffallende Missverständnisse zu enthalten, indem bei dem Maschinenpuddeln die Arbeitslöhne und eben so der Kohlenbedarf bedeutend höher als bei den einfachen Handpuddleröfen angesetzt sind, während in Wirklichkeit das gerade Gegentheil obwaltet. Desgleichen ist darin die vollständigere Abscheidung des Phosphors ganz unbeachtet gelassen. Dessenungeachtet kommt der Verf. jener Berechnung doch zu dem Schlusse, dass das Maschinenpuddeln allenthalben Eingang finden werde, und dass es sehr wünschenswerth sei, nach dem Beispiele von England auch auf den rheinisch-westphälischen Hütten damit einen Versuch zu machen, womit ein Risico durchaus nicht verbunden wäre.

Schliesslich führt der Verf., gleichsam zur Bekräftigung der angeführten Thatsache, dass in dem Danks'schen Puddlerofen die Abscheidung des Phosphors besser als in dem gewöhnlichen Puddlerofen erfolgt, den wissenschaftlichen Grund an, welcher seines Erachtens in der Ausfütterung des Ofens mit reichen, reinen Eisenerzen zu suchen ist. Bei jeder 600 Pfd. Roheisen betragenden Charge werden 650 bis 670 Pfd. gepuddeltes Eisen ausgebracht. Es müssen also aus den Erzen des Ofenfutters mindestens 80 bis 100 Pfd. Eisen ausreducirt werden. Nach Danks' Angabe soll von den verwendeten reinen Erzen nahe an 50 Proc. des darin enthaltenen Eisens gewonnen werden. Es folgt daraus also, dass bei jeder solchen Charge ungefähr 100 Pfd. Eisen aus den Erzen in die Schlacke geführt werden, und es muss diese Eisenmenge, da die Erze selbst nur wenige Procente Kieselsäure enthalten dürfen, und aus dem Roheisen gleichfalls nur wenige Procente Kieselsäure resultiren können, eine sehr basische, eisenreiche Schlacke geben. Die Zusammensetzung dieser Schlacke wird allerdings durch die vielen anderweitigen Zusätze an Zänge und Puddlerschlacke wesentlich geändert; allein die Oberfläche des Futters im Ofen, mit welcher das Eisen fortwährend in frische Berührung gebracht wird, bietet demselben beständig die vorwaltenden Eisenoxyde dar. Der abzuscheidende Phosphor kann nur *als Phosphorsäure in die Schlacke* übergehen, indem er theilweise reducirend

auf die Eisenoxyde wirkt, um sich sofort als Säure mit einem anderen Theile des Eisenoxyduls zu verbinden. Offenbar muss diese Reaction um so kräftiger auftreten, je mehr die Eisenoxyde mit dem phosphorhaltigen Eisen in Berührung kommen, je mehr davon in der Schlacke vorhanden ist, und je weniger von Phosphorsäure schon früher in der Schlacke enthalten war. Dass der Uebertritt des Phosphorgehaltes in die Schlacke nur bei Anwesenheit einer sehr eisenreichen Schlacke erfolgt, haben nicht allein die neueren Untersuchungen der Producte des gewöhnlichen Puddlingsprocesses gezeigt, sondern ist auch aus den Resultaten des Betriebes der Stücköfen und der Rennfeuer, gegenüber den Resultaten des Hohofenbetriebes, schon seit Längerem bekannt. Es würde schwer halten und jedenfalls sehr kostspielig sein, in einer anderen Art und in gleich wirksamer Weise dem abzuscheidenden Phosphor und Silicium so vieles und so reines Eisenoxyd darzubieten, als in der Ausfütterung des Danks'schen Puddlingsofens dargeboten wird. Aus diesem Grunde erscheint der Danks'sche Puddlingsofen zur Abscheidung des Phosphors und Siliciums als vorzugsweise geeignet, und diese beiden Verunreinigungen erweisen sich hierbei sogar als nützlich, indem sie zur Vermehrung des Ausbringens an Puddeleisen beitragen.

Die überaus grosse Wichtigkeit, die man in England dem Puddelofen von Danks beilegt, lässt sich daraus entnehmen, dass das Iron and Steel Institute of Great Britain eine Commission nach Amerika entsendet hat, um daselbst Versuche über das Verpuddeln von englischem Roheisen in dem Danks'schen rotirenden Ofen vorzunehmen. Der Bericht dieser Commission liegt jetzt vor und wir theilen Folgendes daraus mit.

Die Commission, welche aus J. A. Jones, G. J, Snelus und J. Lester bestand, nahm 40 T Roheisen von Dowlais, Coneygree, Butterley und Cleveland, sowie Material zum Füttern des Ofens, bestehend aus Marabella, spanischem Eisenstein, Lisbon, Purpur, Pottery- und Titan-Eisenstein, mit sich hinüber und hat ihre Versuche auf den Cincinnati Railway Ironworks ausgeführt. Mit Danks hat das Puddlings-Comité des Institute die Uebereinkunft getroffen, dass die ihm zu entrichtende Abgabe nicht mehr als 2 Schilling englisch per Tonne maschinengepuddeltes Eisen betragen soll.

Hinsichtlich der Einrichtung des Danks'schen Ofens verweisen wir auf die auf Seite 60 gegebene, allerdings nicht genügende Beschreibung. Der Drehherd oder das Ei ist aus gusseisernen Segmenten zusammengesetzt, welche durch die beiden Endringe, mit denen der Ofen auf den Frictionsrädern läuft, zusammengehalten werden. Seine innere Oberfläche ist mit Reihen von schwalbenschwanzförmigen Längsrippen zum Festhalten des Futters oder „Fix", wie der amerikanische Ausdruck lautet, versehen. Gebläsewind wird von einem Ventilator unter den Rost, doch auch zum Theil horizontal über denselben eingeblasen. Der Fuchs des Ofens ist, wie früher mitgetheilt, auf Hängeschienen verschiebbar, so dass das vordere Ende des Eies frei wird und als Arbeitsöffnung benutzt werden kann. Die Endringe des Eies oder Drehherdes, die Feuerbrücke und der verschiebbare Ofenfuchs sind mit Wasserkühlung versehen. *Zu den Gezähen, welche zur Bedienung des Ofens bestimmt sind, gehört zunächst ein grosser* Einsatzlöffel, welcher den ganzen

[illegible] 10 Fuss langen Stiel hat. Er wird mit Hülfe eines [illegible] Drehkrahnes, der vor jedem Ofen steht, vom Boden gehoben, indem man den Stiel in einen Haken legt, der mit einer Kette durch ein Vorgelege in die Höhe gezogen wird. Durch Drehen des Krahnes vor die Oeffnung des Ofens und Ausschütten des Löffels wird der Ofen geladen. Zum Ausnehmen der fertigen Luppe dient eine in der früheren Beschreibung erwähnte Ausziehgabel, welche man auf die hohle Kette setzt, worauf man den Ofen noch $^1/_2$ Drehung machen lässt, wodurch die Luppe auf die Gabel rollt. Sie wird dann mit Krahn und Kette ausgehoben, ausgezogen und seitwärts gedreht, um auf einen Transportwagen zu fallen. Mit dieser wird die Luppe zur Luppenquetsche gebracht; sie besteht aus einem stark nach oben gebogenen und mit einem langen Stiele versehenen Doppelhaken, ist in einer Kette aufgehangen und läuft mit Rollen in einer Hängeschiene. Zwei Mann balanciren so die Luppe ganz leicht, schieben sie nach der Zängemaschine und werfen sie hinein.

Als Zängemaschine dient Winslow's Luppenquetsche, welche von Danks noch speciell für sehr schwere Luppen umconstruirt ist. Sie besteht aus zwei horizontalen, neben einander liegenden, fest verankerten, canellirten Walzen von 4 Fuss Länge und 18 Zoll Durchmesser, die sich beide in derselben Richtung 15 bis 20 Mal per Minute drehen. Ueber ihnen liegt ein starkes Excentrik von derselben Länge wie die Walzen und dreht sich mit derselben peripherischen Geschwindigkeit wie diese. Die zwischen die Walzen und das in derselben Richtung laufende Excentrik gebrachte Luppe wird zu einem Cylinder zusammengequetscht und erhält gleichzeitig auf das eine Ende Schläge von einem horizontalen Dampfhammer, während das andere Ende gegen eine verticale Ambossplatte gestaucht wird. Winslow's Luppenquetsche stellt somit eine Combination der rotirenden Luppenmühle mit dem Dampfhammer dar, und nach zweimaliger Umdrehung gilt die Luppe als genug gezängt. Doch geht aus dem Berichte hervor, dass der Apparat etwas zu schwach construirt war, so dass man ihn bei so schweren Luppen schonen musste; sonst hätte man auch stärker zängen können. Die gezängte Luppe wird nun mit einer Hebeleinrichtung abgenommen und auf die Hüttensohle geworfen; sie wird dann mit einer von oben fassenden Zange auf eine Gabel und mit dieser auf einen kleinen Transportwagen gehoben, der sie zu einem Wärmofen führt, wo sie nochmals angewärmt wird, ehe man sie im Luppen-Walzwerke zu Luppenstäben auswalzt. Hierbei giebt sie noch reichlich Schlacke aus, die in der Quetsche nicht recht ausgepresst wird, und es muss das Walzwerk als eine wesentliche Ergänzung der Gezängemaschine angesehen werden. [illegible] ofhammer mit Gesenk und zweckmässiger Hebevorrichtung oder [illegible] wirkende Quetschen würden zweckmässiger anzuwenden sein.

[illegible] Herstellung des Herdes oder Futters geschieht in der schon früher [illegible] se durch Einführung eines Unter- und Oberfutters, des [illegible] Fix". Das Initial besteht aus einer zähen Mischung von [illegible] nd fein gepulvertem Eisenerz; es wird, mit wenig Wasser [illegible] gsweise immer auf je $^1/_3$ des Herdes nach dem Umfange, [illegible] eingetragen, festgestampft und mit einem Holzfeuer abge-

trocknet. In dieser Weise wurde am 6. November im Ofen Nr. 4 das Initial gemacht, $^1/_3$ mit amerikanischem Roheisen, $^1/_3$ mit Blue-Billy-Eisenstein und $^1/_3$ mit Bilbao-Eisenstein. Am Tage darauf begann man mit Steinkohlen zu heizen und trug nach $4^1/_2$ Stunden Hammerschlag zum Glasiren des Initial ein, was nach $^3/_4$ Stunden geschehen war. Darauf wurde das „Fix" gemacht, indem man Schrot und Pottery-Eisenstein einsetzte, die nach 1 Stunde 5 Minuten eingegangen waren, während man in den letzten $^3/_4$ Stunden den Ofen sich langsam umdrehen liess. Dann warf man Titan-Eisenstein ein und darauf einen zweiten Satz Schrot und Potteryerz, um diesen zu bedecken und das Bad abzukühlen. In dieser Weise wurde fortgefahren, bis sich abwechselnd mit Titaneisen und geschmolzenem Schrot und Pottery-Eisenstein, in fünf Einsätzen eine fertige, rauhe Kruste von „Fix" auf der ganzen inneren Oberfläche des Herdes gebildet hatte. In 11 Stunden war so das Oberfutter oder das Fix aufgeschmolzen und der Ofen betriebsfähig.

Um die Qualität des gepuddelten Eisens zu illustriren, hat die Commission Proben mitgebracht, von 600 bis 700 Pfund schweren Luppen an durch alle Zwischenstadien bis zu feinem Drahteisen, und sie ist überzeugt, dass durch diesen Process das Eisen an Qualität gewonnen hat. Der Bruch einer gezängten Luppe zeigt eine schwammige Textur und verhältnissmässig viel Schlacke; doch rührt dies nur von dem schwachen Zängen auf Winslow's Luppenquetsche her; auf einer stärkeren Maschine würden die Luppen dichter und reiner gezängt worden sein. Der Bruch des ausgewalzten Luppenstabes dagegen zeigt ganz und gar das gewöhnliche Aussehen. In den vielen zerbrochenen gezängten Luppen und Luppenstäben wurde mit grosser Aufmerksamkeit nach Stückchen des Herdes oder Fix gesucht, welche, mechanisch eingehüllt, beim späteren Auswalzen die bekannten Ungänzen verursachen würden; doch wurden sie nur in einer Luppe gefunden, und bei der späteren Bearbeitung des Eisens zeigte es keine Schwächen. Ob das Anwärmen der gezängten Luppen vor dem Auswalzen zu Luppenstäben eine Nothwendigkeit ist, will die Commission nicht entscheiden; doch scheint ein besseres Zängen mindestens erforderlich zu sein, etwa unter einem Dampfhammer, wenn man es vermeiden will. Die Menge der abgestochenen Puddelschlacke war natürlich variabel, je nach dem eingesetzten Eisen, doch wurde im Allgemeinen so nass gearbeitet, dass auf 650 bis 700 Pfd. Luppe 200 bis 250 Pfd. Puddelschlacke kamen. Das Ausbringen an gepuddeltem Eisen ist in Folge der Reduction aus dem reichen Herdmaterial immer 50 bis 70 Pfd. grösser gewesen, als der Einsatz an Roheisen. Auf den Cincinnati Ironworks ging der mechanische Puddelbetrieb so regelmässig, dass von neun Oefen wenigstens acht die ganze Woche hindurch im Gange waren. Es erfordert dort jeder Ofen einen Puddler und Gehilfen und für je zwei Oefen einen Mann zum Anfahren der Chargen und Kohlen, Beseitigen der Schlacke, Helfen beim Laden und Bedienung des Krahnes. Zwei Mann besorgen den Transport der Luppen von allen Oefen zur Zängemaschine und zum Wärmofen, während noch ein Mann den horizontalen Dampfhammer bedient. Die Arbeiter waren nur zum Theil alte Puddler; der beste war ein früherer Schlosser. Die Abgabe an den Erfinder beträgt in Amerika 1 Dollar per Tonne Luppenstä

Der mechanische Puddelbetrieb hat dort schon eine grosse Ausdehnung gefunden. Auf den Cincinnati Railway Ironworks waren neun Oefen im Gange und einer im Bau; es sind gleichzeitig immer acht im Betriebe, einer dient zur Reserve; sonst sind keine anderen Puddelöfen auf der Hütte. Auf den Roane Ironworks, Chattanooga, Tenessee befinden sich gleichfalls neun Oefen, von denen beim Besuche der Commission sieben im Betriebe waren; beide Werke haben Winslow's Luppenquetsche. Auf den Indianopolis Rolling Mills, Indiania, fand die Commission zwei Oefen fertig und mit Initial versehen, zwei andere fast fertig und sechs in der Vorbereitung, eine Winslow-Quetsche fast fertig. In der Fort Pitt Foundry zu Pittsburg sah sie die Gussstücke zu zehn Oefen für Graff, Bennet und Comp. Die Meinung amerikanischer Techniker ist, dass der rotirende Ofen für Schienen ganz vorzüglich geeignet ist; doch meinen die Herren der Commission durch ihre Versuche mit englischem und Walliser Eisen gezeigt zu haben, dass er es auch für alle Arten von Klein- und Feineisen ist, welches auf den Globe Ironworks ausgewalzt wurde. Die Commission liess auch drei Chargen auf Stahl (soll wohl heissen Feinkorn? d. Red.) puddeln, von denen zwei zu Schienen ausgewalzt wurden und beim Bruche einen fein krystallinischen Kopf, doch sehnige Flantschen zeigten; der dritte Satz zeigte keine besondere Stahl-Structur; doch ist zu bedenken, dass weder das Material dazu passend, noch auch die Arbeiter im Stahlpuddeln geübt waren. Die Commission ist zu der Ueberzeugung gelangt, dass, obgleich das mechanische Puddeln ein noch neuer Process ist, dasselbe vor dem alten Verfahren grosse commercielle Vortheile in Hinsicht auf Ausbringen, Qualität, Löhne, Zeitersparniss und Kohlenverbrauch voraus hat.

G. J. Snelus[1]) (wohl der bedeutendste Eisenchemiker der Gegenwart. d. Red.) liefert die Ergebnisse seiner Untersuchungen über die chemischen Vorgänge in Danks' Puddelofen. Es ist bekannt, dass das mechanische Puddeln in rotirenden Oefen schon früher eine befriedigende Lösung gefunden haben würde, wenn es gelungen wäre, ein Ofenfutter zu construiren, welches gegen die Abreibung durch das bewegte Eisen hinreichend Widerstand zu leisten vermochte und die Eigenschaft besass, wenn dennoch Stücke davon mechanisch in die Luppe eingehüllt wurden, was unvermeidlich ist, flüssig zu werden, so dass es mit der übrigen Puddelschlacke beim Zängen entfernt werden konnte. Diese Aufgabe hat, wie aus früheren Berichten bekannt ist, Mr. Danks erfolgreich gelöst, indem er den rotirenden Ofentheil zuerst mit einem unteren Futter, dem Initial, bestehend aus gepochtem möglichst kieselfreiem Eisenerz und Kalkmilch, wie mit Mörtel, dick überzog und bei gelindem Feuer langsam trocknete. Die Masse wird dabei vollkommen feuerfest und bekommt eine hinreichende Cohäsion, um das obere Futter, den Fix, darauf ausschmelzen zu können, ohne dabei los zu bröckeln oder selbst zu schmelzen. Das für den Initial benutzte Erz darf kein chemisch gebundenes Wasser enthalten, weil dieses erst in höherer Temperatur entweicht

---

1) G. J. Snelus, Berggeist 1872 Nr. 30 p. 195; Nr. 31 p. 203; Dingl. *Journ. CCIV p. 216.*

und dann Sprünge verursacht. Auf den abgetrockneten unteren Herd wird nun eine Menge irgend eines kieselfreien Erzes aufgeschmolzen, wobei es nicht darauf ankommt, dass es chemisch gebundenes Wasser enthält, da dieses leicht ohne Schaden ausgetrieben wird. Durch langsame Umdrehung des Apparates erhält die ganze Oberfläche eine gleichmässige Glasur und in das Bad geschmolzene Oxyde werden dann kalte Stücke eines reinen, möglichst festen Eisenerzes, wie das Mountain-ore, ein fester Rotheisenstein vom Iron Mountain in Missouri, hineingeworfen, welche das umgebende Bad zum Erstarren bringen und mit den Spitzen selbst hervorragen. Das Aufschmelzen des Fix geschieht so abtheilungsweise bis der ganze Herd damit versehen ist. Hierfür sind besonders Magneteisenstein, Eisenglanz und Titaneisenstein oder Ilmenit anwendbar, doch wenn man nicht über diese Materialien verfügt, kann man dazu auch Eisenschrot nehmen oder sogar Puddelluppen, die ja nicht verloren gehen, oder endlich geröstete, Oxyd-oxydul enthaltende Puddelschlacke, sogenannter bulldog, die entweder durch Erhitzen bei Luftzutritt absichtlich dargestellt wird oder sich auch von selbst erzeugt in solchen Schweissöfen, in denen man einen Herd aus Puddelschlacke anwendet, den man noch mit Hammerschlacke oder anderen Oxyden füttert. Danks wendet Schrot nur zu diesem Zwecke an. Das Material, welches die englische Commission nach Amerika mitnahm, war Lancashire Hematit oder Rotheisenstein, Blue Billy, Pottery-Erz, Bilbao, Lisbon- und Marabella-Erz und Ilmenit.

1) Der Ilmenit oder Titaneisenstein kommt von Egersund in Norwegen und enthält ca. 40 Pct. Eisen und 25 Pct. Titansäure; er ist sehr feuerbeständig, aber springt in der Hitze leicht in Stücke. Die Titansäure (TiO_2) vertritt die Stelle der Kieselerde und geht vollständig in die Schlacke, wird aber nicht zu Metall reducirt, daher die nicht unbeträchtlichen Mengen von TiO_2, die sich in den Luppenstäben nachweisen liess, nur von Schlacke herstammen konnte, die mechanisch in Streifen und Lamellen eingeschlossen war. Durch den Zufall, dass im Versuchsofen Nr. 4 von Anfang an auf einem Fix von Ilmenit gepuddelt wurde und somit TiO_2 in alle Luppen überging, hat man Fingerzeige erhalten, die für die Erklärung der chemischen Vorgänge wichtig geworden sind.

2) Blue Billy heissen die Rückstände der kupferhaltigen Pyrite[1]), die, meist aus Spanien stammend, in Nordengland zur Darstellung von Schwefelsäure abgeröstet werden. Um das Kupfer derselben zu gewinnen, werden sie zerkleinert, mit Kochsalz geröstet, um Kupferchlorid zu bilden und mit Wasser und sehr verdünnter Salzsäure ausgelaugt. Hierdurch wird ihnen Kupfer und Schwefel so weit entzogen, dass sie als ein sehr reiches Eisenerz betrachtet werden können und auch vielfach in den Puddelöfen zum Füttern des Herdes Verwendung finden. Dieses Material liess sich sehr gut zum Schmelzen des Fix gebrauchen; es enthält

Fe_2O_3	Pb	Cu	S	Soda	Unlösliches
94,60	0,75	0,30	0,32	0,10	4,02.

3) Pottery-Erz ist gerösteter Thoneisenstein der Steinkohlenformation

1) *Jahresbericht 1871 p. 21 u. 134.*

im Districte der potteries (Töpfereien) in Staffordshire; er liess sich wohl zum Schmelzen wie das Vorige verwenden, doch gab er wegen der vielen erdigen Bestandtheile eine zähe Puddelschlacke, die leicht in der Luppe zurückblieb.

4) Bilbao-Erz ist ein rother sehr reiner Brauneisenstein der Kreideformation in den baskischen Provinzen, der gegenwärtig massenhaft in England eingeführt wird. Es ist ein eigenthümliches rothes Hydrat, dem Turgit entsprechend, und mit nur halb so viel Hydratwasser wie der gewöhnliche Brauneisenstein. Es ist nach der Formel 2 Fe_2O_3 + H_2O zusammengesetzt und besteht aus

FeO	Fe_2O_3	Al_2O_3	Mn_3O_4	MgO	SiO_2	P_2O_5	H_2O
4,00	80,28	2,66	1,15	1,26	5,00	0,04	5,62.

5) Marabella-Erz. Dieses ist ein zäher, compacter Magneteisenstein aus Portugal und sehr geeignet zum Futtern in Stücken, beinahe eben so sehr wie das Mountain-Erz; doch ohne Zweifel würde es sich auch zum Einschmelzen anwenden lassen. Seine Zusammensetzung ist

FeO	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	SiO_2	Wasser
22,21	63,50	0,83	1,98	1,41	7,78	2,00.

6) Lisbon-Erz ist ein Gemenge von Braun- und Magneteisenstein und wurde mitgenommen, weil man in der Abwesenheit der Kieselerde eine Hauptbedingung für Futterungsmaterial zu sehen glaubte. Doch die Menge Brauneisenstein machte es leichter zerstörbar, als das Vorige, wenn in Stücken zum Fix verwendet; es ist aber sehr brauchbar zum Einschmelzen und besteht aus

FeO	Fe_2O_3	Al_2O_3	Mn_3O_4	MgO	SiO_2	P_2O_5	H_2O
4,00	80,28	2,66	1,15	1.26	5,00	0,04	5,62.

7) Iron-Mountain-Erz. Dieses ist ein ausserordentlich reiner und zäher Rotheisenstein, welcher in mächtigen Gängen im Porphyr vorkommt und den berühmten 200' hohen Eisenberg in Missouri bildet. Der Hauptgang streicht O-W, hat 40' Mächtigkeit und wird bis zu 150' Tiefe abgebaut, wobei er über 600 Tons täglich liefert. Auf dem Mississippi in St. Louis wird er für $5^1/_2$ Doll. per Ton geliefert. Aehnliche Gänge, parallel streichend, setzen einige Miles davon im Pilot Knob auf; doch ist ihr Erz schiefriger und weniger geschätzt. In Chattanooga kostet das Erz $11^1/_2$ Doll. und wird doch noch mit Vortheil angewendet, und Danks hat ganz besonderes Glück gehabt, gleich auf ein für seinen Zweck so brauchbares Erz zu stossen.

Was die Arbeitsmethode betrifft, so ist die Art der Feuerführung, wie sie Danks angenommen hat, ein wichtiger Theil des Processes und giebt dem Puddler die Möglichkeit, gerade dann die Hitze rasch zu steigern, wenn er sie nöthig hat oder auch die Verbrennung fast ganz zu verhindern. Die Anwendung von Gebläsewind verursacht auch einen Ueberschuss an Druck im Ofen, so dass keine kalte Luft durch den offenen Spalt an der Feuerbrücke eindringen und auf das Eisen oxydirend wirken kann. Aus dem früher mitgetheilten Berichte ergiebt sich, dass 30—50 Minuten aufgehen, um die Chargen von 600 Pfund einzuschmelzen, während weniger als eine halbe Stunde zur Beendigung des übrigen Processes genügend ist; es ist also klar, *dass der Ofen* kein besonders guter Apparat zum Schmelzen ist und gerade *in dieser ersten Periode viel* Kohlen verbraucht, daher es zweckmässiger wäre,

das Schmelzen im Cupolofen zu besorgen oder das geschmolzene Eisen direct vom Hohofen zu beziehen. Snelus würde einer Einrichtung den Vorzug geben, bei welcher der Hohofen mit mehreren Puddelöfen combinirt wäre, weil alsdann alles Brennmaterial, welches zum Umschmelzen erforderlich ist, gespart würde. Dem können wir aber nicht beipflichten, da der Hohofenbetrieb durch eine solche Einrichtung zu sehr genirt und man immer nur auf das Verpuddeln des gerade aus dem Ofen kommenden Eisens angewiesen sein würde. Bedenkt man aber, wie verschieden die Beschaffenheit desselben zu verschiedenen Zeiten sein kann, so wird man dem unabhängigeren Verfahren mit einem Cupolofen den Vorzug geben müssen, zumal es gestattet, verschiedene Eisensorten zu gattiren. Das Besetzen der Puddelöfen mit geschmolzenem Eisen könnte leicht mit einer transportabeln Giesspfanne geschehen und um genau zu wissen, wie viel Eisen jedesmal ausgeflossen ist, könnte man an derselben leicht eine Einrichtung zum Wiegen anbringen. Was den Verlau des Puddelprocesses angeht, so ist Snelus der Ansicht, dass die Oxydation des Eisens und der ihm beigemengten Körper nur indirect durch den Einfluss der Oxyde des Ofenfutters erfolge, während bei dem gewöhnlichen Puddelofen dieselbe zum grossen Theile der Einwirkung der in den Ofen gelangenden unverbrannten Luft zuzuschreiben sei. Auch diese Meinung können wir nicht theilen, indem in jedem Falle noch unverbrannte Luft von dem Gebläsewind der Feuerung in den Ofen gelangt und direct oxydirend wirkt, was schlagend durch die nachstehenden Analysen von weissem Roheisen bewiesen wird, welches schon beim Einschmelzen den grössten Theil seines Kohlenstoffes verloren hat, was nur durch Einwirkung der Luft geschehen sein kann, daher in dieser Beziehung kein wesentlicher Unterschied zwischen dem Danks'schen und dem gewöhnlichen Puddelofen stattfindet. Allerdings ist der Luftzutritt aus den angeführten Gründen bei Ersterem ein sehr viel beschränkterer.

Ein bedeutender Zuschlag von Puddelschlacke, Zängeschlacke und Walzsinter schien erforderlich. Die Zusammensetzung desselben war grossen Schwankungen unterworfen, doch hielt eine Durchschnittsprobe

Fe	P	S	SiO_2 und Unlösl.
95,5	1,04	0,20	14,4.

Von dem Eisen befand sich ein kleiner Theil, etwa 1,40 Proc., im metallischen Zustande. Bei dem Puddeln wurden durchschnittlich $6^3/_4$ Ctr. Schlacke per Ton zugeschlagen, was viel mehr ist als sich bei dem Processe selbst erzeugen könnte, wobei höchstens 420 Pfund per Ton fallen, während 785 Pfund durchschnittlich erhalten wurden. Der Zweck dieses Zuschlages ist hauptsächlich, das Eisen gegen zu frühe Oxydation zu schützen, andererseits wirkt er aber selbst langsam oxydirend und giebt einen Theil seines Eisens an die Charge ab. Dieser Zuschlag ist aber keine Nothwendigkeit und kann selbst bei weissem Roheisen entbehrt werden, doch wird dann allerdings das Ofenfutter in viel stärkerem Grade aufgenommen. Nach erfolgtem Einschmelzen wird der Wasserstrahl gegen den niedergehenden Theil des Ofenfutters gespritzt, wodurch ein Theil Schlacke erstarrt und mit unter das geschmolzene Eisen genommen wird, wobei gleichzeitig, wie bei dem Parry'schen Dampf-Feinfeuer, ein Theil des Schwefeleisens in der Schlacke zersetzt wird

Verarbeitet man graues Eisen, so dauert dieser Feinprocess, den die englischen Puddler das Cementiren nennen, etwa 10 Minuten, während welcher Zeit das Eisen den grössten Theil seines Silicium durch Oxydation verliert, das sich verschlackt; ebenso verliert sich der Schwefel und Phosphor zum Theil, während der Graphit sich vollends auflöst und überhaupt kein Kohlenstoff oxydirt wird, ehe nicht das Silicium fast ganz beseitigt ist. Alsdann lässt man die Schlacke ablaufen und die Kochperiode beginnt in ganzer Stärke. Hierbei hat Snelus niemals die bekannten blauen Flammen aus dem Metallbade aufsteigen sehen und schliesst daraus, dass der Kohlenstoff nicht erst zu Kohlenoxyd und dann mit blauer Flamme zu Kohlensäure verbrennt, sondern dass durch die energische Einwirkung des gebundenen Sauerstoffes im Ofenfutter zugleich Kohlensäure gebildet werde, was wohl sehr zu bezweifeln ist. Wird dagegen weisses Roheisen verpuddelt, so dauert, wenn es wenig Silicium enthält, der Feinprocess nur sehr kurze Zeit und das Kochen tritt schon zwei Minuten nach erfolgtem Einschmelzen ein, weshalb man auch bei dieser Art Eisen sehr wenig Schlacke anwendet. Anders verhält es sich bei siliciumreichem weissen Eisen, das zum Feinen auch mehr Zeit erfordert. In der Kochperiode bildet sich überhaupt wenig Schlacke, was beweist, dass das Silicium schon vorher fast vollständig eliminirt wurde. Die von Snelus ausgeführten Analysen von Eisen- und Schlackenproben aus den einzelnen Stadien des Processes bieten hervorragendes Interesse. Es ist bekannt, dass alles Schmiedeeisen mehr oder weniger Schlacke mechanisch eingemengt enthält, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man ein Stück Schmiedeeisen abschleift, polirt und dann mit einer schwachen Säure anätzt, wobei sofort die schwarzen Schlackenflecken zum Vorschein kommen, die bei packetirtem und gewalztem Eisen sich zu Linien, den Schweissnäthen entsprechend, formiren. Früher wurde bereits mitgetheilt, dass die Danks'schen Luppen in Folge eines unvollkommenen Zängeapparates noch besonders schlackenreich ausfielen, daher es für die Untersuchung von Wichtigkeit war, zu ermitteln, wie viel der gefundenen Substanzen, namentlich der verunreinigenden, der Schlacke und wie viel dem Eisen selbst zuzurechnen sei. Es wurde schon früher erwähnt, dass man in Ofen Nr. 4 lange Zeit auf einem Fix von Titaneisenstein gepuddelt hatte, dessen TiO_2 gänzlich in die Schlacke geführt wurde. So gab die in den zu untersuchenden Eisenproben vorhandene Menge von TiO_2 ganz unerwarteten Aufschluss über das Vorhandensein von mehr oder weniger Schlacke in denselben und forderte zu genauerer Untersuchung auf.

Snelus hat sich nun bemüht, eine Methode aufzufinden, um durch Auf-
isen das Eisen von der Schlacke zu trennen, doch gelang ihm dieses nicht,
dem sich in sehr verdünnter Salpetersäure auch die Schlacke gleichzeitig
te. Freie Säuren werden zu diesem Zwecke auch nicht anwendbar sein,
Lösungen von Metallsalzen, wie Kupferchlorid, Zinkchlorid, Chlor-
lche das metallische Eisen auflösen. Er sah sich daher zu einem
ıen Trennungsverfahren genöthigt, indem er die Bohrspäne der
ıd Luppenstäbe in einem Stahlmörser fein stiess und das Material
Sieb von 80 Löchern auf den Zoll Länge durchsiebte, wobei die

fach geschlagenen metallischen Theile darauf liegen blieben, während die spröden, gepulverten Schlackentheilchen hindurchfielen. Die so erhaltenen Substanzen wurden dann jede für sich auf Schwefel und Phosphor untersucht, doch stellte Snelus noch eine Controlprobe an, indem er etwa 5 Pfd. Eisen in einem Graphittiegel in einem Siemens'schen Gasschweissofen umschmolz, wobei natürlich die Schlacke sich von dem Eisen trennte, welches dann für sich untersucht werden konnte und Resultate gab, die der mechanischen Methode sehr nahe kamen.

I. Cleveland-Roheisen.

	Fe	Graph.	C	Si	S	P	Mn	TiO_2
a.	93,19	1,38	1,45	1,24	0,11	1,49	0,63	—
b.	95,03	—	2,83	0,82	0,09	0,91	—	—
c.	96,46	—	2,8	0,20	—	0,58	—	—
d.	98,08	—	1,17	0,05	—	0,52	—	—
e.	98,39	—	0,15	0,98	—	0,45	—	—
f.	97,13	—	0,15	0.14	0,04	0,47	0,14	0,94

Von dem Vorstehenden ist a. das ursprüngliche Roheisen, b. dasselbe nach dem Einschmelzen, c. 10 Minuten später, d. 20 Minuten nach dem Einschmelzen, e. die Luppe, f. Luppenstab.

Puddelschlacke.

	FeO	Fe_2O_3	SiO_2	TiO_2	P_2O_5	S
γ.	—	—	21,54		2,35	0,38
ε.	56,57	6,85	6,73	18,50	2,77	0,21

γ. ist Schlacke, entsprechend der Feinperiode vor dem Abstechen, ε. solche nach beendetem Processe; in ersterer ist das Eisen nicht bestimmt worden.

Nachdem die Bohrspäne des Luppenstabes im Stahlmörser zerstossen und abgesiebt waren, gab der metallische Theil a. und das im Tiegel umgeschmolzene Eisen b.

	Fe	Si	S	P
a.	99,54	—	0,29	0,43
b.	—	0,56	—	0,43

Der Luppenstab bestand daher aus

Eisen

Fe	Si	S	P
94,69	0,56	0,26	0,41

Schlacke

FeO	S	P_2O_5	SiO_2	TiO_2
3,12	0,01	0,14	0,33	0,92

II. Coneygree-Roheisen.

	Fe	Gr.	C	Si	S	P	Mn	TiO_2.
a.	93,29	2,74	0,16	2,53	0,13	0,63	0,92	—
b.	95,68	—	2,55	0,92	0,11	0,36	0,43	—
c.	96,55	—	0,27	0,07	0,29	0,18	0,05	—
d.	95,75	—	—	0,38	0,05	0,25	0,16	1,20
d_1.	98,43	—	—	0,19	—	0,22	—	0,32
d_2.	89,32	—	—	0,91	—	0,39	—	2,52

Hiervon ist a. das Roheisen, b. nach dem Einschmelzen, c. 5 Minuten später, d. Luppenstab mit viel TiO_2, d_1 die grobe, d_2 die feine Substanz des Luppenstabes nach dem Stossen und Absieben, die Letztere mit sehr viel Schlacke, wie der Gehalt an TiO_2 zeigt. Das Einschmelzen hatte eine ganze Stunde gedauert, daher schon hierbei ein sehr grosser Theil von Si oxydirt worden war und die Feinperiode sich

demgemäss auf 5 Minuten verkürzte. Die Luppenstäbe hielten viel Schlacke, die sogar auf dem Bruche sichtbar wurde, in Folge des unvollkommenen Zängeapparates.

III. Derbyshire-Roheisen.

	Fe	Gr.	C	Si	S	P	Mn	TiO_2
a.	92,51	2,75	0,36	2,15	0,02	1,04	1,00	—
b.	—	—	—	—	—	—	—	—
c.	95,68	—	2,90	0,46	0,01	0,51	0,14	—
d.	97,75	—	1,35	0,17	—	0,33	0,03	0,13
e.	98,07	—	0,15	0,22	—	0,23	—	0,52
f.	96,68	—	—	0,38	0,049	0,21	0,06	1,11

a. ist das Roheisen, b. nach dem Einschmelzen in 37 Minuten, c. 8 Minuten später, ehe die Schlacke abgelassen wurde; d. 20 Minuten später, da der Ofen kalt ging und das Futter sehr mitgenommen war, dauerte die Kochperiode länger als gewöhnlich, e. ist ein Theil Luppe, f. Luppenstab oder Rohschiene.

Schlacken

	FeO	Fe_2O_3	SiO_2	TiO_2	S	P_2O_5
γ.	54,55	4,30	17,57	12,40	0,25	3,97
ε.	52,05	3,86	11,87	14,80	0,16	2,10

γ. entspricht c. und ist die abgelassene Schlacke; ε. ist die Schlacke, welche mit der Luppe aus dem Ofen kam. Nimmt man an, dass die im Luppenstabe mechanisch eingemengte Schlacke die Zusammensetzung von ε habe, so würde, wenn man den resp. Gehalt an TiO_2 zum Anhalten nimmt, seine Zusammensetzung sein

Eisen

Fe	S	P
93,35	0,04	0,15

Schlacke

FeO	S	P_2O_5	SiO_2	TiO_2
4,28	0,01	0,15	0,88	1,11

und das Eisen frei von Schlacke würde bestehen aus

Fe	C	Si	S	P
99,80	—	—	0,4	0,16

IV. Krystallinisches Wales-Roheisen.

Dieses Roheisen ist sehr unrein, da es fast ausschliesslich aus Puddel- und Schweissofenschlacken erblasen ist; es ist ein eigentliches Schlacken-Roheisen, cinder-pig, mit hohem Phosphor- und Graphitgehalt, daher sehr grau. Das erzielte Schmiedeeisen war dennoch von guter Beschaffenheit und etwas rothbrüchig, während man eher hätte Kaltbruch erwarten sollen, und sehr fest.

	Fe	Gr.	C	Si	S	P	Mn	TiO_2
a.	93,88	2,31	—	0,89	0,76	2,17	0,12	—
b.	97,47	—	1,29	0,18	0,25	0,86	—	—
c.	98,83	—	—	0,17	0,07	0,40	—	—
d.	—	—	—	0,33	0,06	0,38	0,06	Spur

a. ist das Roheisen, b. nach dem Einschmelzen in 37 Min., c. 10 Min. später, d. Puddelstab. Der Titangehalt ist deshalb kaum mehr wahrnehmbar, weil das Futter meist verschwunden war.

Schlacke

	SiO_2	S	P_2O_5
γ.	24,77	0,37	3,36

Dieselbe ist 3 Minuten vor c. genommen und hat eine grosse Menge P. aufgelöst.

Die Luppenstäbe aus zwei anderen Hitzen desselben Roheisens hielten:

	Si	S	P	Mn
e.	0,42	0,09	0,32	0,06
f.	0,69	0,08	0,15	0,64

und die entsprechenden Puddelschlacken:

	Fe	Unlösl.	S	P_2O_5
ε.	—	21,06	0,42	4,28
φ.	54,85	20,49	0,38	4,22

V. Wales Frisch-Roheisen.

	Fe	Gr.	C	Si	S	P	Mn
a.	94,85	—	2,51	1,09	0,72	0,57	0,20
b.	—	—	—	0,31	0,07	0,23	0.03

a. ist gewöhnliches Dowlais Frisch-Roheisen, b. der daraus erzeugte, sehr sehnige Luppenstab.

VI. Graues Wales Frisch-Roheisen.

	Fe	Gr.	C	Si	S	P	Mn
a.	92,88	2,13	—	3.24	0,10	0,22	0,42
b.	98,28	—	—	0,48	0,02	0,06	0,07
b_1.	98,69	—	—	0,39	—	0,05	—
b_2.	92,83	—	—	1,29	—	0,16	—
c.	98,03	—	—	0,27	—	0,06	—

a. ist ein gutartiges graues Roheisen, das zur Blechfabrikation benutzt wird; b. der daraus dargestellte Luppenstab; b_1 der gröbere und b_2 der feinere Theil des im Mörser gestossenen und abgesiebten Luppenstabes und c. daraus gezogener Gitterdraht.

Schlacken.

	FeO	Fe_2O_3	Al_2O_3	Mn_3O_4	CaO	MgO	S	P_2O_3	SiO_2
β.	59,14	20,94	1,76	1,21	0,25	0,42	0,33	1,20	14,17

Der verhältnissmässig hohe Gehalt dieser Schlacke an Phosphorsäure, von der zwei andere Proben resp 1,13 und 1,67 ergaben, rührt nicht aus dem Eisen her, sondern aus der zugeschlagenen Puddelschlacke, welche in diesem Falle hätte durch einen reinern Zuschlag ersetzt werden müssen.

Es ist früher darauf hingewiesen worden, dass das Ausbringen an Schmiedeeisen im Danks'-Ofen den Einsatz an Roheisen um 10—12 Proc. übertrifft, was nur dadurch seine Erklärung findet, dass die elektronegativen Bestandtheile des Roheisens durch Eisenoxyde des Ofenfutters oxydirt werden, wobei dem Einsatze eine aequivalente Menge reducirten Eisens zuwächst.

Es wurde schon erwähnt, dass Snelus annimmt, dass im Danks-Ofen der Kohlenstoff direkt zu CO_2 oxydirt wird und nicht zu CO wie im gewöhnlichen Puddelofen. In diesem Falle würden 6 C zu CO_2 oxydirt, 16 O von Fe_2O_3 entnehmen müssen und $37^1/_3$ Fe reduciren, oder 1 C würde $6^2/_9$ Fe aequivalent sein. Wird dagegen C nur zu CO verbrannt, was wahrscheinlicher ist, so reducirt 1 C nur $3^1/_9$ Fe zu Metall. Wird Schwefel durch Eisenoxyd zu SO_2 verbrannt, wobei Fe_2O_3 zu Fe_3O_4 reducirt wird, so würde 1 S 18 Fe_3O_4 geben. Doch ist es sicher, dass der grösste Theil des Schwefels als Schwefeleisen in die Schlacke geht, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man heisse Puddelschlacke mit Wasser begiesst. Nimmt man an, dass auch Phosphor Eisenoxyd zu regulinischem Eisen reducire, während er selbst zu P_2O_5 wird, so würden 31 P 40 O bedürfen, welches von Fe_2O_3 genommen $92^2/_3$ Fe oder 1 P = 3 Fe geben würde. Um zu zeigen, dass Si sich auf Kosten von Fe_2O_3 oxydirt, erhitzte Snelus 5 Gramm krystallisirtes Silicium, innig gemengt mit 8 Gramm Bilbao-Erz in einem dicht verschlossenen Kalktiegel 2 Stunden lang im Siemens'schen Stahlofen. Er erhielt hierbei das Si vollkommen zu SiO_2 oxydirt und innig mit reducirtem Eisen gemei

wovon ein Theil zu Körnchen zusammengeschmolzen war, welche durch Magnet ausgezogen, Kupfersalze metallisch fällten und mit verdünnter S säure Wasserstoff entwickelten. Bei einer solchen Oxydation würden 1 16 O verlangen, welches sie Fe_2O_3 entziehen und $37^1/_3$ Fe oder 1 Si = Fe reduciren. Mangan wird nach den Analysen vollkommen oxydirt, wenn dieses durch Fe_2O_3 geschieht, so würde 1 Gewichtstheil Mn unge ebenso viel Fe reduciren.

Legt man diese Zahlen und die oben angeführten Analysen zu Gru so würden erfolgen aus:

Cleveland - Roheisen:

C	3,18 × 6,22	= Fe 19,77
Si	1,23 × 2,66	= - 3,27
P	1,49 × 2	= - 4,47
Fe u. Mn		= - 94,00
		121,51

oder 600 Pfund Roheisen müssen 729,06 Pfund regulinisches Eisen ge wenn im Ofen kein Fe oxydirt würde; in Wirklichkeit erhielt man 728 P Luppenstäbe; rechnet man davon 5 Proc. auf Schlacke, so würde das bringen doch immerhin noch 681,9 Pfund betragen haben.

Coneygree-Roheisen würde sich, wie folgt, verhalten:

C	2,74 × 6,22	= Fe 17,04
Si	2,25 × 2,66	= - 5,98
P	0,632 × 3	= - 1,89
Fe u. Mn.		= - 94,2
		119,11

und 600 Pfund Roheisen würden 714,66 Pfund Eisen geben können.

Derbyshire-Roheisen giebt:

C	3,11 × 6,22	= Fe 19,34
Si	2,15 × 2,66	= - 5,71
P	1,04 × 3	= - 3,12
Fe u. Mn		= - 93,52
		121,68

und 600 Pfund = 730,08 Pfund.

Krystallinisches Wales - Roheisen:

C	2,31 × 6,22	= Fe 14,31
Si	0,89 × 2,66	= - 2,36
P	2,17 × 3	= - 6,51
Fe u. Mn		= - 93,99
		117,17

600 Pfund Roheisen würden demnach 702,02 Pfund Luppeneisen g können.

Wales Frisch - Roheisen:

C	2,51 × 6,22	= Fe 15,61
Si	1,09 × 2,66	= - 2,89
P	0,66 × 3	= - 1,68
Fe u. Mn		= - 95,05
		115,23

und Roheisen geben demnach 691,38 Pfund.

Graues Wales Frisch-Roheisen:

C	3,23 × 6,22	= Fe 20,09
Si	3,23 × 2,66	= - 8,58
P	0,21 × 3	= - 0,63
Fe u. Mn		= - 93,3
		122,60

oder 600 Pfund Einsatz würden 735,60 Pfund Eisen geben können. Nun ist es zwar sicher, dass die Oxydation der betreffenden Stoffe keineswegs allein durch Fe_2O_3 erfolgt, doch muss demselben unstreitig ein grosser Antheil an dem erhöhten Ausbringen zugeschrieben werden, wenn auch nicht wenig auf Rechnung von angewendetem Schrot und von Eisen kommen mag, das in den vorigen Chargen im Ofen hängen geblieben ist. Wenigstens hat Snelus beobachtet, dass das Ausbringen grösser war, wenn der Ofen sehr heiss war und lange hintereinander gearbeitet hatte. Wahrscheinlich wird sich bei regelmässigem Betriebe das Ausbringen geringer, aber regelmässiger zeigen [1]).

Spencer's rotirender Puddelofen, welcher auf den West Hartlepool Iron Works (England) der Herren Thomas Richardson & Sons sich im Betriebe befindet und auf der Londoner Generalversammlung des Iron and Steel Instituts besprochen wurde, ist construirt worden von Adam Spencer [2]), Betriebsdirector dieser Hütte. Derselbe war schon früher bemüht gewesen, ein passendes Futterungsmaterial für rotirende Oefen aufzufinden und 1870 entschloss er sich für reiche Puddelschlacke. Die Feuerung und der Fuchs des Ofens bieten nichts Besonderes, nur der mittlere rotirende Theil des Ofens ist eigenthümlich. Dieser besteht aus einem vierseitigen Prisma, dessen Seitenwände aus hohlen eisernen Kästen, je 12 auf jeder Seite, die vorn und hinten an 2 runden Scheiben auf Gusseisen angeschraubt sind, welche sie zusammenhalten. Jede dieser Scheiben ruht auf 4 Frictionswellen und trägt ein Kammrad, in welches ein kleines Getrieberad eingreift und es dreht. Die Längenaxe des Prisma fällt nicht mit der Drehungsaxe zusammen, sondern bildet damit einen Winkel, wodurch ein gewisser Drall entsteht und jeder Punkt der inneren Fläche eine Schraubenbewegung macht. — Die einzelnen Kästen, aus denen der Apparat besteht, werden mit geschmolzener Schlacke gefüllt, abgekühlt und dann zusammengesetzt, während man in die Feuerbrücken- und Fuchsöffnung besondere, in Formen gegossene

---

1) Die Redaction des „Berggeistes" begleitet obige Arbeit mit folgenden Worten: „Die ausgezeichnete Arbeit von Mr. Snelus ist von ihm allein mit seinem Assistenten, Herrn W. Jenkins, zu Stande gebracht worden, und wenn man bedenkt, dass er dabei noch seine Berufsgeschäfte als Hüttenchemiker von Dowlais zu besorgen hatte, so sollte es um so vorwurfsvoller für die Eisen-Metallurgen des Continents sein, dass sie nicht ähnliche Beiträge zur Aufklärung des Eisenhüttenprocesses geben. Insbesondere würde man solche Beiträge von den akademischen Anstalten erwarten dürfen, welche ja vielfach eigene Lehrstühle für Eisenhüttenkunde besitzen, ohne bisher jedoch wirklich Erhebliches für die Metallurgie des Eisens geleistet zu haben." D. Red.

2) A. Spencer, Engineering 1872 XIII p. 244; Berggeist 1872 Nr. 32 p. 209; Dingl. Journ. CCIV p. 257; Polyt. Centralbl. 1872 p. 863; Chem. Centralbl. 1872 p. 407.

Schlackensteine einsetzt. Das Ganze wird dann durch langsames Rotiren mit geschmolzener Puddelschlacke zusammengekittet. Der rotirende Ofentheil hat den Drall deshalb, damit das geschmolzene Eisen in demselben von der Brücke zum Fuchse und umgekehrt bewegt wird. Die erste Maschine puddelte Chargen von 5 Ctr. geschmolzenen Eisens, die jetzt im Gebrauche stehende erhält einen Satz von 10 Ctr. und wird 5 Minuten langsam gedreht, worauf das Kochen erfolgt und in 10 Minuten beendet ist; das Körnigwerden und Zusammenballen erfordert gleichfalls 10 Minuten, so dass jeder Satz in 25 Minuten fertig ist. Ein Ofen für Chargen von 20 Ctr. ist im Bau. Das Material ist Cleveland-Roheisen und die Qualität des gepuddelten Eisens sehr gut.

M. Williams[1]) bemerkt, dass der Umstand, dass Snelus keinen Kohlenwasserstoff bei der Analyse der Bessemergase habe auffinden können, sich einfach dadurch erklären lasse, dass derselbe sich vor dem Auffangen hätte oxydiren müssen; von den dabei entstehenden Verbrennungsprodukten, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser, habe Snelus das letztere ganz unberücksichtigt gelassen.

Fr. A. Paget[2]) beschreibt Dormoy's mechanisches Puddelverfahren, welches gegenwärtig bereits an 40 Puddelöfen in verschiedenen Theilen von Oesterreich und Frankreich in Anwendung gebracht wurde. Zu Riancourt (Departement der Ober-Marne) sind gegenwärtig drei Dormoy'sche Apparate in Betrieb, und man beabsichtigt dieses System dort auch bei allen übrigen Puddelöfen anzuwenden. Im Wesentlichen besteht das Verfahren darin, dass man eine Rührstange, welche durch Dampfkraft in rasche Umdrehung versetzt wird, in die Hände des Puddlers giebt. Der gewöhnliche Puddelofen bleibt unverändert, ausgenommen, dass die Seiten des Herdes unter einem Winkel gesetzt werden, anstatt senkrecht zu sein. Um das Verfahren bei einem vorhandenen gewöhnlichen Puddelofen einzuführen, ordnet man eine Welle, welche mit irgend einem Motor in Verbindung gebracht werden kann, beiläufig 6 Fuss über dem Ofen an. Ein Riemen überträgt von einer Rolle die Umdrehungen dieser Welle auf eine unter ihr befindliche Rolle, welche auf dem Riemen in kurzer Entfernung von der Aussenseite der Ofenthür ruht. Ein Ende der Nabe dieser Rolle ist mit einem vom Puddler gehaltenen Griff gelenkig so verbunden, dass die Rolle sich drehen kann, ohne den Griff herum zu-führen; das andere Ende der Nabe umfasst das äussere Ende der Rührstange, an welchem es durch einen Querstift gehalten wird. Auf diese Weise kann durch den Riemen die Rührstange in jeder gewünschten Lage in Drehung versetzt werden. Die Anzahl der Umdrehungen, welche man anwendet, beträgt 300 bis 500 per Minute für weisses Roheisen und 800 bis 1000 für graues Roheisen. Während der Riemen die Rührstange

1) M. Williams, Chemic. News 1871 Nr. 620 p. 174; Chem. Centralbl. 1871 p. 712; Dingl. Journ. CCII p. 263; Berggeist 1872 Nr. 8 p. 51.

2) Fr. A. Paget, Mechan. Magazine 1872 April p. 285; Chemic. News 1872 Nr 652 p. 242; Dingl. Jonrn. CCIV p. 159; Polyt. Centralbl. 1864 p. 682. (Vergl. Engineering 1872 April p. 262; Polyt. Centralbl. 1872 p. 993; ferner *Dingl. Journ. CCIV p. 287*).

führt und dreht, gestattet er, die puddelnde Wirkung auf jeden Theil des geschmolzenen Metalles zu richten. Die Schnelligkeit, womit das Werkzeug umgedreht werden kann, giebt dem Metall einen solchen Impuls, dass es sich horizontal auf dem Herde wendet, und daher die mit der Luft in Berührung befindlichen Oberflächen sich beständig erneuern. Die Spitze des rotirenden Werkzeuges ist nicht zu einem Haken umgebogen, sondern mit einer Scheibe versehen. Wenn das Eisen in den sandartigen Zustand übergegangen ist, ersetzt man dieses Werkzeug durch eine Stange mit kurz gewundener Spitze. Die folgenden Ziffern geben das Betriebsresultat von einem dieser Oefen zu Riancourt während der ersten zwei Wochen des letzten Decembers:

Arbeitstage von 24 Stunden	1	2	3	4	5	6	7	
Anzahl der Chargen . .	23	23	23	24	24	24	25	
Arbeitstage von 24 Stunden	8	9	10	11	12	13	14	15
Anzahl der Chargen . .	28	26	25	26	26	25	24	23

Im Ganzen 369 Chargen, während welcher der Ofen nur neun Mal gefüttert wurde, so dass durchschnittlich auf 40 Chargen eine Herstellung des Futters kommt. Die Chargen von Roheisen und Frischschlacke für den Ofenherd betrugen 97060 Kilogramm. Das erzeugte Stabeisen betrug 81921 Kilogramm bei einem Kohlenverbrauch von 45240 Kilogr., was 1185 Kilogr. Roheisen per 1000 Kilogr. Stabeisen ergiebt, mit einem Aufwande von nur 552 Kilogr. Kohle per metrische Tonne. Ueberhaupt zeigt das Resultat verschiedener Proben eine Zunahme von wenigstens 30 Proc. in der Ausbeute, mit einer verhältnissmässigen Verminderung im Brennstoffverbrauch. Trotz der grösseren Anzahl von Chargen wird der Puddler sehr wenig angestrengt. Wie man sowohl in Oesterreich als in Frankreich gefunden hat, werden durch dieses Verfahren Phosphor und Schwefel in solchem Grade ausgeschieden, dass ein Roheisen von geringer Qualität ein ausgezeichnetes Stabeisen liefert.

Ein Puddelofen, den J. J. Bodmer[1]) in Newport sich kürzlich (in England) patentiren liess, soll die Ausführung des Puddelprocesses auf vollständig mechanischem Wege ermöglichen, so dass der Arbeiter nur die Hitze zu reguliren hat. Zur Verarbeitung in diesem Ofen wird das Eisen zunächst zerkleinert, indem es in flüssigem Zustande durch ein Paar glatte Walzen durchgelassen wird, die etwa 3' Durchmesser und $2^1/_2$' Länge haben, $^1/_{16}$'' auseinander stehen, mit etwas verschiedener Geschwindigkeit — ungefähr 200 Touren pro Minute — rotiren und durch Wasser kühl gehalten werden. Die Walzen sind in einem Behälter eingeschlossen, so dass der Luftzutritt abgehalten wird, also nur eine geringe Oxydirung des Eisens möglich ist. Während des Durchganges des Eisens durch die Walzen werden oxydirende Substanzen in bestimmten, abgemessenen Mengen zugeführt, so dass jedes austretende Eisentheilchen mit denselben gemischt ist. In dem Puddelofen selbst liegen schräg übereinander mehrere Walzen, über welche die Flamme einer im unteren Theile des Ofens befindlichen Feuerung wegstreicht und deren Umdrehungsgeschwindigkeit so be-

1) J. J. Bodmer, *Engineering 1871 Nr. 819 p.* 161; Polyt. Centralbl. 1872 p. 40; *Deutsche Industriezeit. 1871 p. 415.*

messen ist, dass das Eisen 20 bis 25 Minuten braucht, um von der obersten nach der untersten zu gelangen. Die unter einander liegenden Walzen haben abwechselnd grössere und kleinere Durchmesser und grössere und kleinere Umfangsgeschwindigkeit, so dass die von einer zur anderen übergehende Eisenmasse vollständig durcheinander gearbeitet wird. Am Fusse des Apparates quetscht ein Walzenpaar, dessen Walzen gleiche Geschwindigkeit besitzen, die Schlacke aus und übergiebt das Eisen einem letzten Walzenpaar, von dem es aus dem Ofen entfernt wird. Ein solcher Ofen, dessen grosse Walzen 4′ Durchmesser und 5′ Länge besitzen, soll stündlich 18 Ctr. Puddeleisen liefern.

Fig. 10.

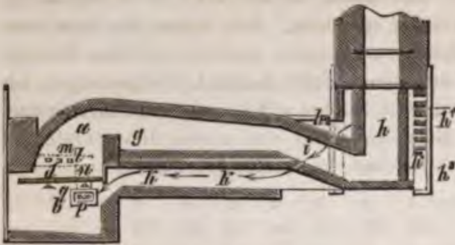
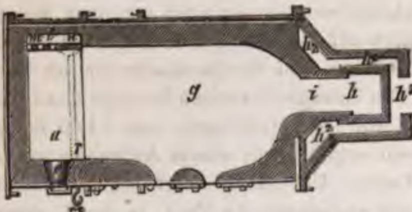


Fig. 11.



Howatson[1]) construirte Puddel- und Schweissöfen. Diese zu Round Oak bei Dudley in Betrieb befindlichen Oefen beruhen auf dem Princip, die Verbrennungsluft in einem Raum um den Fuchs und den unteren Theil des Schornsteins sich erwärmen zu lassen und dieselbe dann in den Aschenfall und über den Rost zu führen. *α.* Schweissöfen (Fig. 10-11). Die kalte Luft strömt durch Oeffnungen h^3 und h^4 in den Raum h^2 um die Esse *h* und den Fuchs *i* herum ein, geht im erhitzten Zustande unter dem Herd *g* in den Canal *k* fort in den geschlossenen Aschenfall *b*, dringt von hier theilweise durch den Rost *d*, theilweise geht sie durch mit Reibern *q* verschliessbare Löcher *p* in den verticalen Canal *n*, von da in den horizontalen *l* und strömt durch Oeffnungen *m* über den Rost aus. *a* Feuerungsraum. *r* Stange mit Griff r^2 zur Bewegung der Reiberthür *q*. *β.* Puddelofen (Fig. 12 u. 13). Die kalte

Fig. 12.

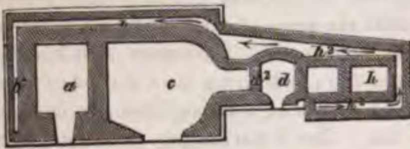
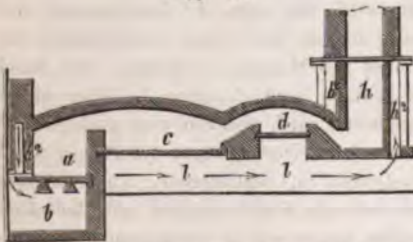


Fig. 13.



1) Howatson, Mechan. Magazine 1871 Sept. p. 178; Berg- u. hüttenm. Zeit 1872 p. 45; Polyt. Centralbl, 1871 p. 1425.

Luft tritt in den Raum unter den Herden *c* zum Puddeln und *d* zum Einschmelzen der Roheisencharge, wärmt sich hier vor, wird in dem die Esse *h* umgebenden Raum h^2 stärker erhitzt, zieht durch *i* und *k* theils in den Aschenfall *b*, theils durch Canäle k^2 in den Feuerungsraum *a*. d^2 Stichcanal. Während auf dem Herde *c* eine Charge gepuddelt wird, schmilzt man in *d* das Roheisen für die folgende ein.

J. Bower[1]) (in Leeds) erhielt auf eine Verbesserung beim Frischen des Eisens ein englisches Patent. Er setzt zu dem in Fluss befindlichen Eisen salpetersaures Blei oder Eisen zu.

Aus einer Schilderung der Darstellung des russischen Eisenblechs[2]) geben wir folgenden Auszug. Das zu dieser Blechfabrikation verwendete Eisen wird aus Roheisen gefrischt, welches bei Holzkohlen und kalter Luft aus nachfolgenden Erzen geschmolzen ist: Magneteisenstein, Sphärosiderit, rother und brauner Hämatit. Die Verwandlung des Roheisens in Schmiedeeisen wird entweder mit Holzkohlen in Frischfeuern oder auch in Puddleröfen bewerkstelligt. Die Puddelluppen walzt man 5 Zoll breit und 1/4 Zoll dick. Das Eisen muss mehr körnig als fadig sein und hinreichend Kohle enthalten. Die Maschinen zur Bearbeitung bestehen aus einem oder zwei Paar Walzen und zwei Arten von Hämmern. Die obigen Platten werden in Oefen von besonderer Construction wieder erhitzt. Die Walzen sollen 50 Umdrehungen in der Minute machen. Die Hämmer sind von Schmiedeeisen mit stählerner Bahn. Jeder Ambos besteht aus einem Block von weissem Gusseisen. Es ist erforderlich, dass bei der Anfertigung der Hämmer und Ambose auf deren Härte Bedacht genommen wird, weil sonst das Blech nicht hinreichende Politur und Glanz erhalten würde. Die vorhin erwähnten Platten werden bis zur Rothglühhitze gebracht und dann quer, zu Tafeln von etwa 29 Zoll Quadrat, gewalzt, wozu sie 12 bis 14 Mal durch die Walzen gehen müssen. Hiernach werden diese Tafeln in Packete zusammengelegt, und zwar drei aufeinander, die Packete bis zum Rothglühen erhitzt und jedes etwa 10 Mal durch die Walzen gelassen. Kurz vor dem Walzen wird die Oberfläche eines jeden Packets mit einem feuchten Besen — gewöhnlich von den grünen Zweigen der Silbertanne gemacht — gereinigt und Holzkohlenpulver zwischen die Tafeln gestreut.

Die unter den Walzen gebildeten Blechtafeln werden 56 Zoll lang und 28 Zoll breit geschnitten, und jede Tafel wird überall mit einer Mischung von Birken-Holzkohlenstaub und Wasser abgebürstet und dann getrocknet. So mit einem dünnen Ueberzug von Kohlenpulver bedeckt, werden 70 bis 100 Tafeln zu einem Packete zusammengelegt, welches mit Ausschus-Blechtafeln, zwei oben und zwei unten, umgeben wird. Jedes Packet ist für sich wiederum zu erhitzen und wird dabei mit Holzscheiten, etwa 7 Fuss lang, umgeben, damit so viel als möglich der freie Zutritt des Sauerstoffs in den

---

1) J. Bower, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 441.

1) Scientif. Presse. 1871 XXIII Nr. 26; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1872 p. 215; Berggeist 1872 Nr. 44 p. 279; *Dingl. Journ.* CCIV p. 379; Chem. Centralbl. 1872 p. 335.

Erwärmungsraum vermieden werde. Die Gase und Dämpfe, die von dem zum Heizen eingelegten Holze aufsteigen, enthalten reducirende Agentien, welche die Tafeln gegen Oxydation schützen. Das Packet wird langsam in einem Zeitraume von 5 bis 6 Stunden zu der erforderlichen Temperatur gebracht, dann mit grossen Zangen gefasst, unter den Hammer gebracht und beim Schmieden so bewegt, dass die Hammerschläge in einer ganz bestimmt vorgeschriebenen Ordnung fallen. Nach dieser Behandlung bekommt die Oberfläche des Packets ein wellenförmiges Ansehen, da die Bahn des Hammers und des Amboses beim Niederfallen des erstern sehr nahe zusammentreten. Wenn das Packet sechsmal in der beschriebenen Art unter dem Hammer bearbeitet worden, wird es aus der Werkstatt entfernt, und die nun vollständig vollendeten Blechtafeln werden abwechselnd zwischen die von einem andern Packete gelegt. Die wirklichen Kosten der Fabrikation dieser russischen Eisenblech-Tafeln betragen etwa 64 Dollars per Ton, zu welchen die allgemeinen oder Generalkosten hinzugefügt werden müssen, womit der Betrag, excl. Gewinn, auf 83 Doll. per Ton steigt. Der Durchschnittspreis des Eisenblechs auf dem Markte von Nijni-Nowgorod hält sich zwischen 110 bis 125 Doll. per Ton.

Aus E. von Bibra's archäologisch-chemischer Skizze[1], über alte Eisen- und Silber-Funde geben wir im Folgenden die Resultate seiner Analysen alter Eisenfunde:

(Siehe umstehende Tabellen.)

1) E. von Bibra, Alte Eisen- und Silberfunde. Nürnberg 1873 p. 13, 17 u. 21.

a) Römische und griechische Funde.

Fort-lauf. Nr.	Gegenstand.	Fundort.	Von wem erhalten.	Eisen	Kohle	Kobalt	Nickel	Mangan	Kupfer	Activ Passiv
I.	Gladius	?	Prof. Lindenschmit	98,58	1,30	0,12	Spur	—	—	passiv
II.	Schwertklinge	Marthalen, Schweiz	Dr. Keller	99,04	0,83	0,13	—	—	—	passiv
III.	Speerspitze	?	National-Museum	99,30	0,70	Spur	—	—	—	activ
IV.	Speerspitze	In Rom ausgegraben	Prof. Bergau	99,50	0,50	—	—	—	—	activ
V.	Speerspitze	In Rom ausgegraben	Prof. Bergau	110,00	Spur	—	—	—	Spur	passiv
VI.	Messerklinge	Vom Galgen bei Zürich	Dr. Keller	98,77	1,15	0,08	—	—	—	passiv
VII.	Messerklinge	Salzburg	Oberst v. Gemming	99,77	0,05	0,18	Spur	—	—	activ
VIII.	Messerklinge	Salzburg	Oberst v. Gemming	99,20	0,78	0,02	—	—	—	activ
IX.	Sichel	Kloden, Schweiz	Dr. Keller	98,55	1,25	0,10	Spur	Spur	—	activ
X.	Sägeblatt	Kloden, Schweiz	Dr. Keller	98,60	1,30	0,10	—	—	Blei Spur	activ
XI.	Eisenstück (Keil)	Am Mittelrhein auf röm. Bau- [platz	Germ. Museum	99,77	Spur	0,23	—	—	—	activ
XII.	Nagel	Salzburg	Oberst v. Gemming	98,84	1,13	0,03	—	Spur	—	activ
XIII.	Nagel	Salzburg	Oberst v. Gemming	99,10	0,90	Spur	—	—	—	activ
XIV.	Nagel	Salzburg	Oberst v. Gemming	99,15	0,85	—	—	—	—	activ
XV.	Grosser Nagel	Seeb, Schweiz	Dr. Keller	99,48	0,42	0,10	Spur	—	—	passiv
XVI.	Thürband	In Rom ausgegraben	Prof. Bergau	99,77	0,23	—	—	—	—	activ
XVII.	Nagel. Römisch?	Von Epfach. Römerstrasse zwischen Augsburg und Partenkirchen	National-Museum	99,20	0,80	—	—	—	Blei Spur	activ
XVIII.	Schwertscheide	Römisch-Germanisch	Prof. Lindenschmit	99,54	0,45	0,01	—	Spur	—	activ
XIX.	Pfeilspitze. Römisch?	Windisch, Schweiz	Dr. Keller	98,75	1,25	—	—	—	—	passiv
I.	Fragment	In Athen ausgegraben	H. Meyer	100,00	—	—	—	—	—	passiv
II.	Fragment	In Athen ausgegraben	H. Meyer	100,00	—	—	—	—	—	passiv
III.	Fragment	In Athen ausgegraben	H. Meyer	99,76	0,24	—	—	—	—	passiv
IV.	Fragment	In Athen ausgegraben	H. Meyer	100,0	—	—	—	—	—	passiv

β) Ausgrabungen in Deutschland.

Fort-lauf. Nr.	Gegenstand.	Fundort.	Von Wem erhalten	Eisen	Kohle	Kobalt	Nickel	Mangan	Kupfer	Passiv, Activ
I.	Fränkischer Spatha	?	Prof. Lindenschmit	99,14	0,86	—	—	—	—	passiv
II.	Fränkische Hiebwaffe	?	Prof. Lindenschmit	99,11	0,89	—	—	—	—	passiv
III.	Alemann. Schwertklinge	Adetsweil, Schweiz	Dr. Keller	99,43	0,47	0,10	Spur	—	—	activ
IV.	Zweischneid. Schwert	Nordendorf	National-Museum	99,21	0,79	—	—	Spur	—	passiv
V.	Zweischneid. Schwert	Schwebheim in Unterfrank.		98,92	1,08	—	—	—	—	passiv
VI.	Schwert, Fragment	Aus Gräbern bei Krumbach in Schwaben	National-Museum	100,00	Spur	—	—	—	—	passiv
VII.	Schwert, Fragment	Aus Gräbern bei Kleinziegenfeld, Franken	Germ. Museum	100,00	Spur	—	—	—	—	passiv
VIII.	Kurze Lanzenspitze, altgermanisch	Aus Gräbern bei Gelbelsee bei Eichstädt	National-Museum	99,52	0,33	0,03	0,02	0,10	Blei Spur	activ
IX.	Pfeilspitze	Nordendorf	National-Museum	99,68	0,32	—	—	—	—	activ
X.	Fränkischer Pfeil	?	Prof. Lindenschmit	99.80	0,20	—	—	—	—	passiv
XI.	Schildbuckel	Untermonzing	National-Museum	99,33	Spur	—	—	0,02	0,05	activ
XII.	Dolchscheide	Krumbach in Schwaben	National-Museum	100,00	Spur	—	—	Spur	Spur	passiv
XIII.	Messerklinge	Gräber bei Eichstädt	National-Museum	98,75	1,25	—	—	—	Spur	passiv
XIV.	Fragment einer Axt	Gräber im Lüneburgischen	German. Museum	100,00	—	—	—	—	—	passiv
XV.	Nagel	Krumbach in Franken	German. Museum	100,00	—	—	—	—	Blei Spur	passiv
XVI.	Kopfring	Irfersdorf bei Eichstädt	National-Museum	99,59	0,41	—	—	—	—	activ
XVII.	Schmuckgegenstand	Aus bojawarischen Gräbern bei Gauding	National-Museum	99,74	0,21	—	—	—	0,05	activ
XVIII.	Schmuckgegenstand	Aus bojawarischen Gräbern bei Gauding	National-Museum	99,57	0,43	—	—	—	—	activ

Fortlauf. Nr.	Gegenstand.	Fundort.	Eisen	Kohle	Kobalt	Nickel	Mangan	Kupfer.	Kieselerde	Activa, Passiva
I.	Dolchklinge	Im Maine bei Schweinfurt	98,77	1,20	—	—	—	—	0,03	passiv
II.	Sichelförmig gekrümmtes Schneideinstrument	Nürnberg. Unter der Erde beim Legen von Gasröhren gefunden	99,17	0,80	—	—	—	Spur	0,03	passiv
III.	Messerklinge	Nürnberg. Beim Abbruche des Tuchhauses gefunden	98,90	0,98	—	Spur	—	—	0,12	activ
IV.	Sporn aus dem Anfang des 17. Jahrhunderts. Bügel.	?	99,64	0,31	—	—	Spur	—	0,05	activ
V.	Derselbe. Rad.	?	99,98	0,93	—	—	—	Spur	0,09	passiv
VI.	Spornrad	?	99,33	0,60	—	—	—	—	0,07	passiv
VII.	Schlüsselfragment	Nürnberg. Beim Abbruche des Tuchhauses	90,04	0,87	—	—	Spur	—	0,09	passiv
VIII.	Nagel	Nürnberg. Beim Abbruche des Tuchhauses	99,17	0,83	Spur	—	—	—	—	activ
IX.	Nagel	Nürnberg. Abbruch des Tuchhauses	99,20	0,77	—	—	—	—	0,03	activ
X.	Grosser Nagel	Bei Schweinfurt im Maine	99,51	0,42	—	—	—	0,02	0,05	activ
XI.	Thürband	Nürnberg. Abbruch des Tuchhauses	99.32	0,52	—	—	Spur	0,06	0,10	activ
XII.	Hufeisen	Nürnberg. Unter der Erde beim Legen von Gasröhren	99,20	0,80	—	—	—	—	—	activ
XIII.	Desgleichen	Desgleichen	98,85	1,00	0,11	—	—	Spur Blei	0,04	passiv
XIV.	Desgleichen	Desgleichen	98,36	0,90	0,10	—	Spur	0,61	0,03	passiv

d) Eisenproben der Neuzeit.

Fortlauf. Nr.	Gegenstand.	Fundort.	Eisen	Kohle	Kobalt	Nickel	Mangan	Kupfer.	Kieselerde	Activa, Passiva
I.	Drahtstift 5,5 CM. lang		99,10	0,83	—	—	Spur	—	0,07	activ
II.	Schraube mit Oehr 3,5 CM. lang		99,56	0,41	Spur	Spur	—	—	0,13	activ
III.	Geschmiedeter Nagel 7,0 CM. l.		99,66	0,27	—	—	—	Spur	0,07	activ
IV.	Grösserer geschmiedeter Nagel 8,5 CM. lang		99,34	0,62	Spur	—	—	—	0,04	activ
V.	Bogen einer Stahlsäge		98,72	1,15	—	—	—	Spur	0,03	passiv
VI.	Sägeblätter f. Metall (Uhrfedern		98,24	1,45	—	—	—	—	0,31	passiv

C. Stahlerzeugung.

P. Barthel[1]) theilt die Geschichte des Bessemerverfahrens[2]) mit Bessemer's eignen Worten mit: „Vor etwa 17 Jahren wurde meine Aufmerksamkeit auf Verbesserungen in der Eisenfabrikation gelenkt, um ein besseres Material für Waffen herzustellen. Ich machte eine Reihe von Experimenten, die mich über 18 Monate beschäftigten; ich hatte indessen nur geringen Erfolg. Am Ende dieser Periode kam mir zum ersten Mal die Idee, ob nicht Roheisen durch Einführung von Luft in die geschmolzene Masse schmiedbar gemacht werden könne. Indessen stellten sich der Ausführung dieses Gedankens viele Schwierigkeiten entgegen. Eine der hauptsächlichsten war die Erzeugung einer genügend hohen Temperatur, um das Roheisen längere Zeit im geschmolzenen Zustand zu erhalten; ich konnte anfangs diese Temperaturhöhe mit allen bekannten Mitteln nicht erreichen, bis ich auf experimentalem Weg fand, dass die nöthige Temperatur ohne weitere Anwendung von Brennmaterial einfach durch Einleiten atmosphärischer Luft erhalten werden konnte, und zwar erhielt ich eine Temperatur, die viel höher war als ich nöthig hatte. Nachdem ich mit meinem Theilhaber R. Longedon 6 bis 7 Monate experimentirt und 3000 bis 4000 Pfd. Sterl. verlaborirt hatte, nachdem ich mich ferner $2^1/_2$ Jahre fast ausschliesslich mit der Ausführung meiner Idee, ohne besonders günstige Resultate zu erzielen, beschäftigt hatte, wünschte ich auch einmal die Ansicht eines competenten Mannes über meine Arbeiten zu hören und ich lud deshalb E. Rennie ein, meine Fabrik zu besichtigen. Er that es sehr gern und gab mir den Rath, meine ganze Sache vor das Publicum zu bringen. Ich selbst hatte keine Hüttenwerke, sondern befasste mich mit der Herstellung von Bronce. „Was auch Ihre practischen Schwierigkeiten sein mögen", sagte mir Rennie, „dieselben werden in dem Augenblicke überwunden werden, indem sie Ihre wundervolle Erfindung einem practischen Hüttenmann vorlegen. Wir haben in 4 Tagen eine Versammlung der British Association, kommen Sie und theilen Sie der Gesellschaft Ihr Verfahren mit." Ich that dies und meine Mittheilungen erregten ein grosses Interesse. Das Resultat war, dass mich eine Menge von Eisenindustriellen besuchten und mich fragten, was ich zu thun gedenke. Der Plan, den ich ihnen vorlegte, war folgender. Ich theilte ganz Grossbritannien in 5 grosse Districte und sagte, ich wünsche in jedem District einen Hüttenwerksbesitzer, der ein solches Interesse für die erfolgreiche Ausführung meiner Erfindung hat, dass er sich verpflichtet, nur in meinem Interesse, niemals gegen dasselbe zu handeln. Ich dagegen verpflichtete mich, demjenigen Hüttenbesitzer, welcher meine Erfindung in einem der 5 Districte zuerst zur Ausführung bringt, meine Erfindung gegen Bezahlung einer Licenz zu überlassen, und zwar soll er mir die Licenz nur ein Jahr lang bezahlen,

1) P. Barthel, Deutsche Industriezeit. 1872 p. 315.
2) Jahresbericht 1869 p. 56.

die übrigen 13 Jahre der Patentdauer sind abgabenfrei. War meine Erfindung durchführbar, so bot dieser Vorschlag den betreffenden Eisenwerkbesitzern grosse Vortheile. Es fanden sich denn auch 5 Leute, die meine Vorschläge annahmen. Zwei davon zahlten mir jeder 10000 Pfd. Sterl. Die sämmtlichen Licenzen, welche ich binnen drei Wochen, nachdem ich meinen Vortrag in der genannten Gesellschaft gehalten hatte, baar bezahlt erhielt, betrugen 26500 Pfd. Sterl. Sobald dies bekannt wurde, entstand ein grosser Federkrieg. Viele Leute bestritten die Möglichkeit, eine höhere Temperatur ohne Mehraufwand von Brennmaterial zu erhalten, vollständig. Es wurden auch auf vielen Eisenhütten Versuche nach meinem Verfahren, wie es in der Patentbeschreibung erklärt war, gemacht, aber alle Versuche fielen schlecht aus, so dass die Anfangs sehr grossen Erwartungen einer sehr kühlen Nüchternheit Platz machten. Jeder behauptete, das Ding könne nicht gehen. Ich selbst fand auch practische Schwierigkeiten, anstatt aber die vielen Einwürfe in der Presse zu beantworten, machte ich mich vielmehr daran, diese Schwierigkeiten zu heben. Ich machte $2^1/_2$ Jahre lang Versuche in grossem Massstab, die mich 16000 Pfd. Sterl. kosteten. Am Ende dieser Periode fand ich die Ursache der Schwierigkeiten und es gelang mir auch bald, Stahl nach meinem Verfahren zu machen, der in den Werkstätten Sheffield's angewendet wurde und von den Leuten so gut wie der seitherige sehr theure Stahl befunden wurde. Ich brachte meine Erfindung in ihrem neuesten Stadium wieder vor das Publikum, allein die Ungläubigkeit war nur noch viel grösser geworden. „Ach, das ist das Ding“, sagte man überall, „das vor 3 Jahren so viel Lärm machte und das sich als ein Fehler herausstellte.“ Hätte ich nicht durch den Licenzenverkauf das zur Errichtung einer Fabrik nöthige Capital erhalten, so hätte ich die nöthigen Experimente nicht machen können. Ich hatte zwar fünf mächtige Freunde erworben, von denen jeder einen jährlichen Vortheil von 10000 Pfd. Sterl. über seine Collegen hatte, wenn meine Sache ging, allein sie thaten nichts dafür, sie betrachteten meine Erfindung vielmehr, wie die Phrase damals hiess, als einen Meteor, der durch die metallurgische Welt geflogen sei, der aber nichts als Funken hinter sich gelassen habe. Niemand wollte mehr von meiner Erfindung etwas hören und ich hatte unendliche Schwierigkeiten, um nur einen Eisenindustriellen von den Vortheilen meines Verfahrens zu überzeugen. Es blieb mir daher nichts anderes übrig, als in Sheffield in Verbindung mit Hrn. Galloway eine Fabrik zu errichten; dieselbe wurde nur in der Absicht gebaut, um die Leute zu überzeugen, dass die Sache ging. Unsere Aufträge waren im Anfang nur gering; sie wurden indessen bald bedeutender und die Sheffielder Stahlfabrikanten fingen endlich an, darüber nachzudenken, wie es wohl kommen könne, dass wir im Stand seien, die Tonne Stahl um 20 Pfd. Sterl. billiger zu verkaufen als sie, und der erste Mann, der mich besuchte, war Sir John Brown. Er errichtete damals ganz bedeutende Werke, um Puddelstahl zu machen und dann denselben nach Krupp's Plan in Tiegeln zu schmelzen. Sobald er indessen von den Einrichtungen unserer Fabrik Kenntniss genommen hatte, verliess er seinen ursprünglichen Plan und schloss mit mir ab. Anfänglich hatte ich die Licenz auf 10 Schill. pro Ton fest-

gesetzt; jetzt verlangte ich 2 Pfd. Sterl. pro Ton für alle Artikel, welche aus Stahl gemacht wurden, mit Ausnahme der Eisenbahnschienen, für diese verlangte ich 1 Pfd. Sterl. pro Ton; ich bezog daher nur einen geringen Antheil von dem Gewinne, welchen ich den Fabrikanten zuwies. Damals war der Preis der Eisenbahnradbandagen 90 Pfd. Sterl. pro Ton, heutzutage werden sie für 18 Pfd. Sterl. pro Ton verkauft. Niemand konnte damals in Sheffield Gussstahl in Stangen von 500 Pfd. Gewicht zu 40 Pfd. Sterl. die Tonne liefern. Heute werden nach meinem Verfahren 250000 Tonnen Gussstahlstäbe für Eisenbahnzwecke gefertigt und zu einem Preis vo 11 bis 12 Pfd. Sterl. die Tonne verkauft. Stahlplatten kosteten damals 50 bis 60 Pfd. Sterl. die Tonne, heute verkaufen wir sie zu 18 Pfd. Sterl. Dadurch, dass ich 2 Pfd. Sterl. von der Tonne nahm, sicherte ich mir gewiss nicht den Löwenantheil von dem Gewinne; ausserdem sieht man, dass dadurch der Stahl nicht theurer geworden ist. Gegenwärtig wird mein Verfahren nicht blos in England, sondern auf dem ganzen Continent, in Amerika und in Indien angewendet. Um meine Erfindung durchzuführen, wendete ich 20000 Pfd. Sterl. auf; das hätte ich nicht thun können, wenn dieselbe nicht durch ein Patentgesetz geschützt gewesen wäre; wenn wir kein Patentgesetz hätten, wäre ich gar nicht dazu gekommen, mich um Verbesserungen in der Eisenindustrie zu kümmern, denn ich verstand, als ich anfing, gar nichts von derselben; wäre ich ein Hüttenmann gewesen, so hätte ich die Erfindung überhaupt gar nicht gemacht. Ich habe jetzt 26 verschiedene Patente auf meine Erfindung genommen. Das Charakteristische derselben besteht bekanntlich darin, Luft durch geschmolzenes Eisen zu treiben. Dieser Process wurde durch mein erstes Patent geschützt. Aber ich musste auch ganz neue Apparate erfinden, um diesen Process durchzuführen, und darauf beziehen sich meine späteren Versuche. Gerade die Erfindung der Apparate hat mir viele practische Schwierigkeiten gemacht. Ich hatte ein Gefäss; in dem Boden des Gefässes befanden sich 56 Löcher; in demselben war flüssiges Roheisen und durch die Löcher trieb ich die Luft in das Gefäss, welche nun das Eisen [illegible] hatte. Wenn ich die Luft nur etwas länger, als nöthig war, um den Kohlenstoff zu verbrennen, durch das Eisen trieb, so verbrannte [illegible] das Eisen; ich musste daher auf ein Mittel sinnen, [illegible] plötzlich den Zutritt der Luft abzuschneiden, und das ferner [illegible] das Eisen nicht durch die Löcher ausfloss, wenn ich auf-[illegible] Das wollte mir lange nicht gelingen, bis ich auf den Ge-[illegible] ganze Gefäss in zwei Achsenzapfen zu lagern, um welche [illegible] so dass ich im geeigneten Moment die Luft abschneiden [illegible] umdrehen konnte; die Oeffnungen, durch welche die Luft [illegible]ch nun plötzlich oberhalb der Eisenflüssigkeit und dieselbe [illegible]eise nicht mehr ausfliessen. Allein alles dies war schliess-[illegible]als gemacht, denn das Gefäss wog 11 Tons und enthielt [illegible] flüssiges Eisen. Ein derartiges Gefäss, während es [illegible]mperatur ausgesetzt war, umzudrehen, hat vor mir [illegible] Eisenindustrie ausgeführt. Ich halte daher gerade [illegible]e Einrichtung schützt, für das werthvollste und glaube,

dass man diese Einrichtung auch beibehalten wird, so lange überhaupt mein Verfahren angewendet wird. Meine Erfindung fing erst 5 bis 6 Jahre nach dem Datum meines ersten Patents an, mir Geld einzubringen; nachdem ich überhaupt so weit war, mit derselben Geld verdienen zu können, kaufte ich vor allen Dingen die zuerst ertheilten 5 Licenzen zurück und gab für eine, für die ich 10000 Pfd. Sterl. erhalten hatte, 20000 Pfd. Sterl. Ich that dies, um reinen Markt zu haben; Jeder, welcher jetzt Stahl nach meinem Verfahren machen will, hat mir pro Ton 2 Pfd. Sterl. und 1 Pfd. Sterl. zu bezahlen. In Frankreich hat meine Erfindung ein eigenthümliches Schicksal gehabt. Vor etwa 7 Jahren besuchte mich Hr. Schneider von Creuzot und ich trat ihm mein Verfahren gegen Bezahlung der übrigen Licenz ab; er nahm 11 Blatt Zeichnungen von mir mit, um danach seine Fabrik zu bauen. Es vergingen indessen zwei Jahre, allein er that nichts. Nach dieser Zeit kam er wieder zu mir und als er sah, welchen Erfolg meine Erfindung hatte, beschloss er ernstlich, die Sache auszuführen, und zwar im allergrössten Massstab. Ich liess deshalb neue Zeichnungen für ihn anfertigen, und gab ihm 13 Blätter mit. Später sendete auch Hr. Schneider seinen Werkführer und seinen Sohn zu mir, welche meine Fabrik in allen Details besichtigten. Die Zeit verging, allein Hr. Schneider fing immer noch nicht an, seine Fabrik zu bauen; er begann vielmehr damit erst 15 Monate vor dem Verfall meines ersten und hauptsächlichsten französischen Patents und führte die Fabrik in grossartigstem Styl auf. Wenige Wochen vor dem Verfalltage meines französischen Patents wurde Hr. Schneider mit seiner Fabrik fertig, allein er arbeitete nicht, sondern wartete damit, bis der betreffende Tag vorüber war. Natürlich hatte er mir jetzt keine Licenz zu bezahlen, ich hatte indessen ausgemacht, dass er mir für die Licenz meiner übrigen Patente 2 Schill. 6 d. bezahlen sollte. Diese verweigert er mir nun, weil er behauptet, die Construction meiner Apparate involvire keine Erfindung, da jeder seiner Ingenieure dieselben hätte gerade so gut machen können wie ich. Ich bin deshalb mit Hrn. Schneider in Process gerathen. Ich habe bis jetzt von diesem Herrn noch nichts erhalten, wie ich überhaupt von ganz Frankreich noch keinen Pfennig für meine Erfindung bekommen habe. Alle Fabrikanten warten nur darauf, wie mein Process mit Schneider ausfällt. In England werden gegenwärtig jährlich 300000 Tons Bessemerstahl gemacht und von jeder Tonne beziehe ich die bedungene Licenz. Einmal wollte mir auch eine englische Gesellschaft meine Patente ernstlich streitig machen. Dieselben wurden auf das Energischste auf jede nur denkbare Weise angegriffen; die Gesellschaft hat sogar die Nachricht verbreitet, dass ich ihr die Licenz verweigert hätte. Das habe ich nun nicht gethan, ich habe ihr die Licenz allerdings nur unter einer schweren Bedingung gegeben. Nachdem nämlich alle Schritte in der Presse und bei Gericht vergeblich waren und meine sämmtlichen Patente aufrecht erhalten blieben, kam der Vertreter der Gesellschaft zu mir und bettelte um eine Licenz. Ich verweigerte dieselbe nicht, allein ich verlangte von ihnen, dass sie mich schriftlich um Entschuldigung ihres unanständigen Benehmens wegen bäten und dass sie alles über mich und *meinen Process* von ihnen Geschriebene als

irrthümlich und unwahr zurücknehnehmen sollten. Das thaten sie auch und ich bewilligte ihnen die Licenz; sie machten indessen besonderer Umstände halber keinen Gebrauch davon. — Meine Erfindung ist jetzt patentirt in England, Frankreich, Belgien, Oesterreich, Amerika und Schweden. Das Recht, dieselbe in ganz Deutschland anzuwenden, habe ich für 5000 Pfd. Sterl. an Krupp in Essen verkauft. Ich war zu so billigem Preis gezwungen, weil ich das Patent in Preussen nicht erhalten konnte. Ich lieferte Krupp die nöthigen Zeichnungen und Beschreibungen und er kam rechtzeitig in Berlin um das Patent ein. Allein die Patentcommission erklärte, die Erfindung sei nicht neu [1]). Krupp reclamirte und verlangte eine Erklärung, warum die Erfindung nicht neu sei; man versprach, sie zu liefern; es vergingen Tage und Wochen, man blieb die Erklärung schuldig. Krupp wurde dringender und man versprach ihm ganz bestimmt in wenigen Tagen den Beweis zu liefern, dass die Erfindung nicht neu sei. Inzwischen war die englische Patentbeschreibung und Zeichnung veröffentlicht worden; als Krupp wieder in Berlin anfrug, hatte man die veröffentlichte Patentbeschreibung in der Hand und gestützt darauf wurde ihm das Patent verweigert. Man hatte eben mit der entscheidenden Antwort so lange gewartet, bis die amtliche Patentbeschreibung ausgegeben war."

Thomas M. Drown [2]) erörtert die Mittel zur Darstellung homogener Bessemerstahls. Diese Mittel seien das Aussehen der Flamme, das Aussehen der Schlacke, das Spectrum der Flamme und die Prüfung des Stahles selbst. Der Verf. beschränkt sich bei seinen Betrachtungen auf den dritten Punkt. In Bezug auf den practischen Werth des Spectroskops sind die Theoretiker wie die Praktiker noch verschiedener Meinung. In Deutschland, wo man diesen Gegenstand mit der grössten Aufmerksamkeit verfolgt hat, nimmt man allgemein an, dass das Mangan die Ursache des Auftretens der wohlbekannten dunklen Linien ist, welche das Spectrum der Bessemerflamme charakterisiren. Allein dasselbe kann nicht die einzige Ursache des Bessemerspectrums sein; denn man bemerkt die charakteristischen Linien eben so deutlich beim Verblasen vom englischen Roheisen, welches beim Beginn der Operation nicht so viel Mangan enthält, als das deutsche in dem Augenblicke, wo das Blasen zu Ende ist, und die dunklen Linien vollständig aus dem Spectrum verschwunden sind. Roscoe [3]) sieht als die Ursache dieser Linien den Kohlenstoff an, welcher bekanntlich unter verschiedenen Umständen verschiedene Spectren giebt. Wie es sich nun auch damit verhalten mag, so viel steht fest, dass das Verschwinden der Linien nahezu in dem Zeitpunkte eintritt, wo das Eisen frei von Kohlenstoff ist. In Deutschland erkennt man dem Gebrauche des Spectroskops eine hohe practische Bedeu-

---

1) Die technische Deputation im k. preuss. Handelsministerium in Berlin wird wohl nicht umhin können; auf obige Bemerkungen hin eine Rechtfertigung ihres Verfahrens zu geben. D. R.

2) Thomas M. Drown, Chemic. News 1872 Nr. 633 p. 13; Berggeist 1872 Nr. 45 p. 289: Berg- u. Hüttenm. Zeit. 1872 p. 163; Dingl. Journ. CCIII p. 286; Polyt. Centralbl. 1872 p. 397; Chem. Centralb. 1872 p. 89.

3) Jahresbericht 1871 p, 94.

tung zu, während man demselben in England im Allgemeinen nur ein wissenschaftliches Interesse zugesteht. Doch hat das Instrument auch in England seine Vertheidiger, so namentlich Snelus und Bragge[1]). Ersterer bestätigt nicht nur, dass mit dem Spectroskop der Augenblick der Entkohlung sich beobachten lässt, sondern hält es auch für möglich, schon beim Beginn oder während des Blasens voraus zu sagen, wie lange man bis zur vollständigen Entkohlung noch zu blasen habe. Bragge berichtet, dass das Spectroskop auf den Atlas Works täglich in Gebrauch ist, besonders wenn man mit neuem Material operirt, und dass es zufriedenstellende Resultate liefert. Zwischen den deutschen und den englischen Bessemerwerken bestehen in Bezug auf die Dauer des Blasens grosse Verschiedenheiten. Im Allgemeinen ist dieselbe in Deutschland in der Regel weit länger und die Hitze weit grösser, als in England. Die Ursache hiervon liegt in der Einrichtung der Converter. Vergleicht man die Gesammtgrösse der Oeffnungen, durch welche die Luft eingeblasen wird, mit der Menge des zu verarbeitenden Metalles, so ergeben sich sehr verschiedene Zahlen. Es kommen auf die Tonne Eisen in Königshütte 0,80, in Neuberg 1,43, in Zwickau 1,71, in Heft 1,83, in Crewe 3,18 und in Dowlais 3,44 Quadratzoll Gebläseöffnung. Die Menge der eingeblasenen Luft ist hiernach in England durchschnittlich doppelt so gross, als in Deutschland. Die Folge davon ist, dass die Entkohlung in Deutschland langsamer von statten geht, und daher auch der Zeitpunkt, in welchem die Linien verschwinden, genauer zu beobachten ist. Denn wenn in dem letzten Zeitpunkte des Processes die Oxydation des Kohlenstoffes sich rasch vollendet, wie es in England der Fall ist, so tritt das Verschwinden der Linien fast momentan ein und liefert keinen besseren Anhaltspunkt für die Beendigung des Blasens, als die Verkürzung der Flamme, mit der es zusammen fällt; wenn dagegen die Oxydation langsamer verläuft, wie in Deutschland, so verschwinden die Linien allmälig, und man kann nach der Schärfe derselben den Grad der Entkohlung beurtheilen. Ein anderer Nachtheil der in England üblichen Einrichtung liegt darin, dass man gegen das Ende des Processes den Bedarf an Luft im Verhältniss zu dem noch vorhandenen Kohlenstoff und Silicium nicht so genau abmessen kann. Denn wenn diese Elemente nur noch in geringer Menge vorhanden sind, sind sie nicht mehr im Stande, bei Anwendung von viel Luft das Eisen vor Oxydation zu schützen.

Dass die Hitze der Charge auf die Anwendbarkeit des Spectroskopes Einfluss übt, kann nicht mit Sicherheit behauptet werden; doch scheint eine höhere Temperatur für die Beobachtung günstiger zu sein. Die einzigen Angaben, welche hierüber vorliegen, rühren von Bleichsteiner[2]) auf der Maximilianshütte in Bayern her, welcher mittheilt, dass bei heissen Chargen, bei denen sich viel Rauch entwickelt, das Bessemerspectrum vor der vollständigen Entkohlung verschwindet, während bei kalten, weniger Rauch gebenden Chargen dieses Verschwinden mit der vollständigen Ent-

---

1) Jahresbericht 1872 p. 74.
2) Jahresbericht 1869 p. 65.

kohlung zusammen fällt. Wie schon gesagt, ist die Hitze der Chargen in Deutschland im Allgemeinen grösser, als in England. Die Ursache der höheren Temperatur, welche man in Deutschland erreicht, ist ziemlich dunkel. Im Allgemeinen hängt die Hitze beim Bessemerprocess von folgenden Umständen ab: 1) von der Temperatur des in den Converter fliessenden Metalles; 2) von der Oxydation des Siliciums, welches nach Jordan 6382,4 Wärmeeinheiten per Kilogr. entwickelt; 3) von der Oxydation des Eisens, welches 757 Wärmeeinheiten giebt, wenn es in Eisenoxydul verwandelt wird; 4) von der Oxydation des Mangans zu Oxydul, welches ungefähr denselben Wärmeeffect wie das Eisen giebt; 5) von der Oxydation des Kohlenstoffes zu Kohlenoxyd, wodurch nur 475,2 Wärmeeinheiten per Kilogr. entwickelt werden. Die Hauptquelle für die Erhitzung in Folge des Blasens bildet also die Oxydation des Siliciums, und gerade hieran ist das englische Roheisen reicher, als das deutsche; weniger Einfluss ist dem Mangan beizumessen, da es nur das Eisen in der Schlacke ersetzt, und der thermische Effect beider Metalle gleich ist. Der Verf. hält es für möglich, dass die niedrigere Temperatur der Chargen in England von der grösseren Anzahl und dem wegen derselben grösseren Querschnitt der Lufteinströmungsöffnungen herrührt. Dieser Umstand kann zur Folge haben, dass ein Theil der Luft durch das Eisen geht, ohne seines Sauerstoffes vollständig beraubt zu werden. Wenn man bedenkt, dass die Höhe des flüssigen Eisens im Converter nur 12 bis 14 Zoll beträgt, und dass der Luftstrom eine grosse Heftigkeit besitzt, so erscheint diese Annahme nicht als unwahrscheinlich. Zwar hat Snelus[8]) die Bessemergase analysirt und keine Angaben über die Gegenwart von freiem Sauerstoffe gemacht, so dass es scheint, als ob letzterer vollständig absorbirt wäre; aber da seine Versuche nicht zum Zwecke der Feststellung dieses Umstandes unternommen worden sind, so kann man dieselben immerhin nicht als völlig entscheidend ansehen.

Brusewitz[9]) theilt eine Anzahl Analysen von Bessemerstahl mit. Um den Zusammenhang der chemischen Bestandtheile und physischen Eigenschaften zweier Stahlsorten zu erkennen, muss mindestens deren Kohlengehalt gleich sein. Derselbe übt nämlich einen solchen Einfluss aus, dass es bei seiner Ungleichheit ganz Unrecht ist, einer Stahlsorte vor der anderen den Vorzug zu geben, etwa deshalb, weil jene eine grössere Zähigkeit besitzt.

8) Jahresbericht 1872 (siehe unten).

9) Brusewitz, Jern Kont. Annal. 1871 IV; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 II, 486.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.
Härtungsprobe	0,1	0,1	0,3	0,25—0,3	0,3	0,25	0,3	0,25—0,3	0,35	0,55	0,5	0,7	—	—
Schweissprobe	0,1	0,1	0,75—0,8	0,6	0,5	0,6	0,3	0,25—0,3	0,6	0,65—0,7	0,6	0,7	0,75	1,05
Rothbruchprobe	a.	d.	c.	b.	c.	c.	a.	a.	b.	a.	d.	a.	a.	a.
Kohle	0,085	0,10	0,138	0,046	0,15	0,20	0,30	0,25	0,30	0,50	0,50	0,70	0,95	1,05
Kiesel	0,008	0,009	0,303 / 0,310 } 0,306	0,637 / 0,632 } 0,634	0,091	0,179	0,044	0,016	0,052 / 0,062 } 0,056	0,496 / 0,498 } 0,497	0,010	0,032	0,047	0,067
Mangan	Spur	0,108	0,386	0,638	0,264	0,214	0,179	0,136	0,273	1,095 / 1,143 } 1,119	0,079	0,256	0,463	0,355
Phosphor	0,025	0,140	0,134	0,093	0,132	0.026	0,033	—	0,041	0,035 / 0,036 } 0,035	0,098	—	0,032	—
Schwefel	Spur	0,025	0,04	0,045	0,025	0,03	Spur	0,01	0,04	0,03	Spur	Spur	Spur	Spur

1) Schwedisches Bessemermetall aus direct vom Hohofen entnommenen Roheisen.

2) Martinmetall für Kesselblech von Trenton in Amerika.

3) Deutsches Bessemermetall für Schienenköpfe.

4) Deutsches Bessemermetall für Schienen aus englischem Hämatit-Roheisen von Workington und deutschem manganreichen Roheisen.

5) Deutsches Bessemermetall für Schienen aus wenig manganreichen deutschen Roheisen.

6) Bessemermetall für groben Draht von Barrow in Furness.

7) Schwedisches Bessemermetall aus direct vom Hohofen entnommenem Roheisen.

8) Bessemermetall für Kesselblech von Neuberg, direct vom Hohofen erblasen.

9) Bessemermetall für Kesselblech von Neuberg aus ungeschmolzenem Roheisen.

10) Bessemermetall aus ungeschmolzenem Roheisen, passend zu Schneidewerkzeugen, aber viel zu spröde zu Hämmern.

11) Federstahl von Borsig in Berlin.

12) Schwedisches Metall, direct vom Hohofen.

13) do. von ungewöhnlicher Beschaffenheit.

14) Schwedisches Metall, direct vom Hohofen.

Bei der Rothbruchprobe bedeutet:

a) ein Metall, absolut frei von der geringsten Rothbruchspur;

b) ein taugliches, aber nicht ganz zuverlässiges Metall;

c) ein in Rothwärme schwer bearbeitbares und

d) ein für die Feinschmiede meist vollständig unbrauchbares Metall.

Nur solcher Stahl wurde analysirt, der sich in von zwei Schneiden ausgeführten Proben gleich zeigte. Wenn bei der Kohlenprobe die 3. Decimalstelle fehlt, so wurde dieselbe colorimetrisch ausgeführt; auch enthielt der Stahl nur Schwefelspuren, wenn derselbe durch die Eggertz'sche Methode nicht gefunden wurde.

Nr. 1, 7, 12 und 14 betreffen gewöhnlichen Bessemerstahl von Westanfors und sind nur zur leichteren Vergleichung aufgenommen.

Wiewohl aus dieser Tabelle keine allgemeinen Schlüsse über die Ersetzbarkeit der Kohle durch andere Stoffe zu ziehen sind, so scheint doch hervorzugehen, dass, auch wenn solche Stoffe in grosser Menge vorhanden sind, dieselben doch nicht immer einen so grossen Einfluss auf die Stahlbeschaffenheit ausüben, als man zuweilen angegeben findet.

Was Kiesel und Mangan betrifft, so ist es schwer sich über die besondere Wirkung dieser Stoffe eine Vorstellung zu machen, da ein hoher Kieselgehalt gewöhnlich von einem gleich hohen oder noch höheren Mangangehalt begleitet wird. Silicium macht Eisen bekanntlich spröde; merkwürdiger Weise aber scheint dasselbe zusammen mit Mangan, welches diese Eigenschaft eher noch erhöhen sollte, nicht einmal so einzuwirken, wie ein gleich hoher Kohlengehalt. Im kohlenstoffarmen Stahl Nr. 4 z. B. hat die Härtungsprobe nur einen Härtegrad von 0,25 bis 0,3 angedeutet, während Kiesel- und Mangangehalt zusammen 0,28 Proc. und der Phosphorgehalt ausserdem 0,09 Proc. beträgt.

Dass übrigens die kieselreicheren Stahlsorten rücksichtlich ihres Verhaltens in der Schweisshitze sich im Allgemeinen von den schwedischen Sorten unterscheiden, ist um so erklärlicher, als nach einigen Metallurgen besonders ein hoher Kieselgehalt den Schmelzpunkt des Gusseisens gegen den des Schmiedeeisens herabzieht. Ein hoher Mangangehalt scheint indessen diesem Verhalten entgegenzuwirken, denn sonst würden Nr. 4 und besonders Nr. 10 mit 0,5 Proc. Kiesel und 0,5 Proc. Kohle sich viel leichtschmelzbarer zeigen, was sich nur durch den hohen Mangangehalt erklären lässt, desshalb ist Nr. 13 schwerer schmelzbar als gewöhnlicher schwedischer Stahl mit gleichem Kohlenstoff. Diese Annahme unterstützt endlich auch Nr. 11, welche durch ihren im Vergleich zur Kohle niedrigen Mangangehalt sich für die Wärme empfänglicher zeigt. Nr. 2 soll ungeachtet 0,14 Proc. Phosphorgehalt eine ungewöhnliche Zähigkeit besitzen. Ungehärtet konnte dieses Metall aber nicht doppelt gebogen werden. Den Zusatz von Spiegel- oder Roheisen nach beendigtem Bessemern hat man meist aufgegeben verwendet aber dafür manganreiches Roheisen. Nr. 3 zeigt aber bedeutenden und Nr. 4 unbedeutenden Rothbruch, während eine gleiche Probe von Kaiserslautern mit 0,03 Proc. Schwefel und 0,3 Proc. Kohle auch in der Rothwärme die schwersten Biegungs- und Lochungsproben aushielt. Verwendet man aber nur englisches Hämatit-Roheisen, so ist es andererseits durchaus [illegible]derlich, Spiegeleisen zuzusetzen, und zwar je mehr je besser. Zu [illegible] gab man 8 bis 10 Proc. Ein solcher Stahl enthielt aber auch [illegible] 0,6 Proc. Mangan, und dieses scheint dort, theilweise auch bei Nr. 4 [illegible] Stahl absorbirten Sauerstoff entfernt und die schädliche Schwefel-

einwirkung neutralisirt zu haben. Schwer bleibt aber, zu entscheiden, ob Kohle nicht dieselbe Eigenschaft besitzt.

H. Franke[1]) bespricht die Darstellung von Bessemerroheisen und von Bessemerstahl unmittelbar aus weichem Roheisen. Zunächst weist er durch theoretische Berechnungen nach, dass bei einem siliciumarmen Roheisen sich nicht die zum Flüssigerhalten des Bessemerstahls erforderliche Temperatur erzeugen lässt, wenn man das Roheisen nach englischem Verfahren völlig entkohlt und dann Spiegeleisen zusetzt; wohl aber wenn man nur so weit entkohlt (nach schwedischem Verfahren), bis sich Stahl gebildet hat. Aus weiteren Rechnungen ergiebt sich, dass ein an Kohlenstoff und Mangan reiches, von Silicium u. s. w. freies Spiegeleisen genügt, um mittelbar aus dem Hohofen, jedoch ohne nachträglichen Roheisenzusatz, zu Bessemerstahl bei bis zu 500 ^{0} erhitztem Winde verarbeitet zu werden. Dies gelingt um so mehr, wenn man ein reines manganreiches, von Unarten (Schwefel, Silicium, Phosphor) nahezu freies Weisseisen darstellen kann. Hierzu bedarfs folgender Erfordernisse: *a*) Reiner Brennstoffe, am besten Holzkohlen. *b*) Reiner reicher Erze mit leichtflüssigen Schlackentheilen, z. B. mit Hornblende vorkommende gutartige Magneteisensteine, welche ohne Zusatz von Schlackenbestandtheilen ein Bisilicat geben (Schlacken); Hämatit in England, indem man durch Zusatz von schwarzem Brauneisenstein den Mangangehalt hinzubringt; Spatheisensteine in Steyermark. Enthalten die Erze kein Mangan, so müssen Manganerze und zwar im Ueberschusse hinzugefügt werden. Kieseleisensteine wirken der Reduction des Mangans entgegen. *c*) Zur Beförderung der Manganreduction und zur Verminderung der Erdmetallreduction giebt man dem Schmelzraum nur mässige Ausdehnung in verticaler Höhe, d. h. nicht über 2 Fuss und nicht unter 1 Fuss Höhe von der Form bis zur Rast. Zur Erreichung vollständiger Reduction des Eisenoxydes schon im Schachte muss die Productionsgrösse des Ofens, z. B. durch Vermeidung zu grober Erzstücke, verhältnissmässig vermindert werden. Die Schachtcapacität muss etwas grösser sein, als für völliges Graueisen. *d*) Man erzeugt im Schmelzraum des Ofens eine sehr hohe Temperatur durch Anwendung von viel Kohle (z. B. in Neuberg für 100 Pfd. Spiegeleisen 142—152 Pfd. Kohle gegen 100—105 Pfd. für Gusseisen) und giebt starke Kalkzuschläge, indem durch beides grössere Mengen Mangan reducirt werden. Die erfolgende Schlacke kann Singulo- und Subsilicat sein und bei 22—28 Proc. Kieselsäure und 49—52 Proc. Kalk an der Luft zu Staub zerfallen, wie zu Kirkless-Hall in England, wo man bei 53 Proc. Ausbringen 7 Ctr. Erz, 5 Ctr. Koks und $2^1/_2$ Ctr. Kalk, in West-Cumberland auf 34 Ctr. Erz, 28 Ctr. Koks und 9 Ctr. Kalk setzt. *e*) Man erzeugt eine kalkreichere, Singulo- und Subsilicat enthaltende Schlacke, welche bei höherem Schmelzpunkte als gewöhnlich schmilzt, ohne in den Zwischenzustand der Zähflüssigkeit überzugehen. Tropfbar flüssige Schlacke mit einem Schmelzpunkte nahe oder gleich dem einer leichtflüssigen

---

1) H. Franke, Oesterreich. Zeitschrift für Berg- u. Hüttenwesen 1872 Nr. 5 bis 7. Berg- u. hüttenm. Zeit. 1872 p 250.

Roheisensorte liefert kohlensaures Roheisen, eine zähe dagegen kohlenstoffarmes. Für kohlenreiches hocherhitztes Bessemereisen wird deshalb der Schmelzpunkt des Singulosilicates durch Einmischung von Subsilicat erhöht; es dient aber zugleich der grössere Kalkzusatz mittelbar zur Reduction strengreducirbarer Stoffe, wie Mangan und Silicium, sowie zur Cyanbildung und Anreicherung der Reductionsgase. Kieselsäure bedarf zur Reduction 5,9 Mal so viel mehr Wärmeeinheiten als Manganoxydul und eine höhere Temperatur. Für wirkliches siliciumfreies Spiegeleisen darf die Temperatur 1300° nicht übersteigen und geben dasselbe nur reichere Erze mit fein eingesprengten Schlackenbestandtheilen zur Bildung einer leicht schmelzenden Singulosilicatschlacke mit einem Schmelzpunkt zwischen 1200 bis 1245° C. bei Wallnussgrösse der Erze (der Manganerzzuschlag noch feiner) und der Erzeugung einer manganoxydulhaltigen Schlacke. Die Produktionsgrösse des Ofens wird etwas geringer gehalten, damit die Produktion im Schachte vollständig vor sich geht und der Rastraum für die Manganreduktion zur Disposition bleibt. So lange Manganoxydul in der Schlacke, reducirt sich keine Kieselsäure und keine alkalische Erde oder nur spurenweise. Phosphor und Schwefel lassen sich durch keine Art des Betriebes völlig beseitigen, wohl nur durch Läutern mit Chlor oder Fluor.

Wie nachstehende Analysen zeigen, sind selbst rennomirte Bessemerroheisensorten noch verhältnissmässig schwefel- und phosphorhaltig:

	a.	b.	c.	d.	e.	f.
Graphit	3,180	3,758	2,703	3,309	3,383	4,193
Chemisch geb. Kohlenstoff	0,750		2,138			
Silicium	1,960	0,497	0,641	0,595	1,630	0,401
Phosphor	0,040	0,578	0,026	1,102	0,206	0,110
Schwefel	0,018	0,171	0,015	0,485	1,090	Spr.
Mangan	3,460	6,555	2,026	5,000	5,000	4,299
Kupfer	0,085	0,120	—	—	—	0,060
Eisen	90,507	87,997	—	—	—	90,937
Kalk	0,127	—	—	—	—	—
Magnesia	0,052	—	—	—	—	—
Antimon	0,118	—	—	—	—	—
Arsen	0,027	—	—	—	—	—

a. Neuberger B., *b.* von Bieber in Hessen, *c.* schwedisches, *d.* und *e.* englisches Bessemerroheisen, *f.* steyerisches Spiegeleisen.

A. Bender[1]) (in Berlin) bestimmte den Sauerstoff im entkohlten Bessemermetall von Zusatz des Spiegeleisens und besprach die Herstellung eines Bessemergusses ohne Blasen ohne Zusatz von Spiegeleisen. Das untersuchte Metall wurde auf folgende Weise erhalten. Nachdem die Charge im Converter bis zu dem Punkte, wo Spiegeleisen zugesetzt wird, behandelt worden war, wurde in eine durch die Gase eines oben geschlossenen Kupoloofens zur Weissgluth erhitzte Form aus feuerfestem Thon gegossen. Die hierdurch bewirkte langsame

1) A. Bender, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1872 p. 261; Polyt. Centralbl. 1872 p. 1066.

centrirte Schwefelsäure, kaustisches Kali, eine 25 Lit. grosse mit Chlor-
ium gefüllte Flasche, ein glühendes, mit Kupferspänen ausgelegtes Por-
nrohr zur Zerstörung von Arsenwasserstoff u. s. w., schliesslich nochmals
h kaustisches Kali und dann erst in das eigentliche Verbrennungsrohr
itet, das mit feuerfestem Thon garnirt durch Koks und Holzkohle erhitzt
de. In diesem befand sich das Metall (5 Grs.) in feinster Feile auf eine
rfläche von mehr als 60 Quatratcentim. vertheilt, indem zwei 25 Centim.
ge Platinschiffe stockwerkartig über einander gesetzt waren, doch so, dass
Wasserstoff auch zwischen ihnen durchströmen konnte. Die Verbrennungs-
passirten ein gewogenes Chlorcalcium-Rohr und schliesslich noch, um
n Schwefelwasserstoff und etwa vorhandenen Phosphorwasserstoff abzu-
en, eine Lösung von Silbernitrat. Die Gewichtszunahme des Chlorcalcium-
rs betrug 19 Mgr., entsprechend 0,34 Proc. Sauerstoff; dieselbe musste
trolirt werden durch den Gewichtsverlust des Metalls; er ergab sich zu
Mgr., welche 0,42 Proc. Sauerstoff entsprächen. Es bleibt aber von
em Verlust noch der Schwefel abzurechnen, der als Schwefelwasserstoff
ehend das Metallgewicht ebenfalls verringerte, also 0,42—0,085 =
35 Proc. Sauerstoff. Der zweite Versuch wurde mit Porcellanschiffchen
geführt, um etwaige, durch das Platin verursachte Fehler zu vermeiden.
wichtszunahme und Abnahme stimmten hinreichend, das Resultat ergab
0,37 Proc. Sauerstoff.

Nimmt man also als mittleren Sauerstoffgehalt des Bessemermetalls vor
atz des Spiegeleisens 0,35 Proc. und sieht man zu, wie viel dieser Sauer-
f vom Zusatze in Anspruch nehmen wird: denn offenbar ist die nächste
gabe eines Zusatzes die Neutralisation des im Bade vorhandenen Sauer-
fs. Die Charge war ausgeführt mit 3500 Ks., davon gehen ab 10 Proc.
brand, bleibt 3150 Ks. affinirtes Metall mit einem Gehalt von 11,02

Metall, was 0,47 Proc. C. entspräche. Ganz entspricht dieses Resultat nicht dem Procentgehalt des Stahls an C, der im Mittel gleich 0,40. Verf. liess aber absichtlich, um zuerst eine einfache Berechnung hinzustellen, einen Umstand ausser Acht. Der Stahl nimmt nämlich im Durchschnitt, d. h. unter obiger Charge analogen Verhältnissen 0,15—0,20 Proc. Mn auf, oder mit anderen Worten, da der Kohlenstoff gleichzeitig in Action tritt, wird nicht alles Mangan zur Reduktion verbraucht und es kann noch ein kleiner Theil derselben in metallischem Zustande sich mit dem Eisen vereinigen. Wir haben also vom Kohlenstoff noch ein Gewicht abzuziehen, welches an Effect gleich 34,59 . 0,15 = 5,17 Ks. Mn ist. 55 Ks. Mn sind in Bezug auf Neutralisation des Sauerstoffs äquivalent 12 Ks. C, 5,17 Ks. Mn gleich 1,12 Ks. C. Es kommen jetzt nur 16,2 Ks. bis 1,12 Ks., etwa 15 Ks. C auf ca. 3450 Ms. Metall, oder der Stahl würde nach der Rechnung 0,43 Proc. enthalten. Die Differenz zwischen dem theoretisch berechneten und dem practischen Resultat (0,40) dürfte noch grösser sein, ohne dass die hier aufgestellten Anschauungen dadurch umgestossen würden, da ja die Gewichte der aufeinander wirkenden Massen nicht genau bekannt sind.

Wie schon in Vorgehendem sich erwies, sind nach den chemischen Verbindungsgesetzen erst 55 Ks., wenigstens in Bezug auf ihre Wirkung zur Sättigung des Sauerstoffs, äquivalent 12 Ks. Kohlenstoff. Dies schon so ungleiche Zahlenverhältniss stellt sich noch ungünstiger, wenn man beide Gewichte mit ihrem Preise multiplicirt. Der Vergleich ist um so mehr berechtigt, als der grösste Theil des Mangans eben so verloren geht dadurch, dass er in die Schlacke tritt, wie der Kohlenstoff, welcher als Kohlenoxyd entweicht. Der Ausdruck „verloren" gilt nur von dem in die Schlacke übergegangenen Theil des Mangans (mehr als $^3/_4$—$^4/_5$ der Gesammtmenge); ob der in den Stahl eingetretene Theil vortheilhaft oder eher nachtheilig auf dessen Eigenschaften einwirkt, darüber sind die ersten Stahlkenner noch nicht gleicher Meinung. Oder hat das Mangan, dadurch, dass es in die Schlacke getreten, schädliche Stoffe entfernt? Der Verfasser hat an wiederholten Proben sogar eine Zunahme des Siliciums durch Spiegeleisenzusatz, freilich nur um 0,02 bis 0,03 Proc. nachgewiesen; Phosphor bleibt bekanntlich; Schwefel nimmt zwar ab, aber nicht mehr als bei Zusatz von reinem Kohleneisen. Ein reines, weisses Kohleneisen wird aber sehr leicht und im Vergleich zum Spiegeleisen billig erhalten, überall wo reine Koks (Holzkohlen wären noch vortheilhafter) zu haben sind. Man schmelze nur Bessemer-Abfälle, Schmiedeeisenabfälle etc. unter Zusatz von etwas Kalk zur Verschlackung der Asche in einem schmalen und hohen Kupoloofen um. Man erhält ein weisses, gekohltes Eisen, dessen Siliciumgehalt den der benutzten Abfälle nur um weniges übertrifft, dessen Gehalt an chemisch gebundenem Kohlenstoff auf 3,40 bis 3,80 Proc. gestiegen ist, dessen unreine Beimengungen nur vom Material abhängig sind, also vollständig in der Hand des Hüttenmanns liegen. Es wird daher an Orten, wo reine Koks oder gar *Holzkohlen zu Mittel*preisen zu haben sind, und ausserdem noch keine *Siemens'schen Stahlöfen* zur Verwerthung der Bessemer-Abfälle sich im

en innen noch 11,02 Ks. C zugeführt werden. Das Kohleneisen darf, n die Gesammtmasse des Metalls zu 0,40 Proc. C stehen soll, in die nde Rechnung nur mit 3 Proc. C eingeführt werden, es sind daher noch g 367 Ks. Die Summe des zuzusetzenden Kohleneisens beträgt also Mindesten 610 Ks., es wird dadurch das Stahlquantum um ca. 600 Ks. it, während beim Spiegelzusatz schon wegen seines eigenen Preises von chtserhöhung keine Rede sein kann. Beide vorerwähnte Methoden aber, el- wie Kohleneisen, betrachtet in Bezug auf den ersten Zweck eines tzes überhaupt, nämlich Neutralisation des im Bade vorhandenen Sauer-, sind mangelhaft. Bei beiden wird mit dem Sauerstoff ein gasförmiges ukt, das Kohlenoxyd, gebildet. Sei es nun, dass diese Bildung in der bis zum Gusse nicht vollständig vor sich geht, sei es, dass der Stahl im gen Zustande Kohlenoxyd gelöst halten kann und während des Er-ens dasselbe abgiebt, Thatsache ist, dass auch der beste Bessemerstahl n enthält. Diese Blasen aber wären wahrscheinlich zu vermeiden, wenn einen Körper fände, der mit dem Sauerstoff eine leichtflüssige Schlacke te, anstatt ein Gas, wie das Kohlenoxyd. Der Zusatz nach Entkohlung Bessemermetalls wäre dann einfach so zu regeln, dass zuerst dieser Kör-bis zur vollständigen Neutralisation des Sauerstoffs eingegeben würde, dann erst die zur Recarburation nöthige Menge Kohleneisen oder auch geleisen. Die Auffindung eines solchen Körpers dürfte die Qualität des emerstahls noch bedeutend heben.

G. J. Snelus[1]) besprach die Natur des aus dem Bessemer-Con-ter während des Blasens sich entwickelnden Gase. Er erinnerte n, dass Roscoe in einem vor einiger Zeit gehaltenen Vortrage[2]) die ierigkeit der Bestimmung der Ursache des grösseren Theiles der Linien Bessemer-Spectrums berührt und darauf hingewiesen habe, dass, während

eine Analyse des Gases, welches die Linien hervorbringt, ein Schritt zur Beseitigung der Schwierigkeit sein müsse, da sie zeigen werde, auf welchen Zustand des Kohlenstoffs die Linien zu beziehen seien. Dies sei wichtig, weil, wie Watt gefunden habe [3]), der Kohlenstoff in verschiedenen gasförmigen Verbindungen und bei verschiedenen Temperaturen mehrere verschiedene Spectra bilde. Eine andere Frage, welche, vorausgesetzt, dass die charakteristischen Linien von Kohlenstoff herrühren, sich darbiete, sei diese: wie kommt es, dass das Spectrum des Kohlenstoffs in den früheren Stadien des Blasens nicht gesehen wird, wenn eine Analyse des Metalles unbestreitbar beweist, dass von Anfang an Kohlenstoff in beträchtlichen Quantitäten verbrannt wird? Er habe geglaubt, dass Analysen des in verschiedenen Stadien des Blasens entwickelten Gases zur Lösung dieser Probleme beitragen könnten, und dass dieselben auch eine weitere Einsicht in die Natur des in Converter stattfindenden Processes gewähren würden.

Um die Gase für die Analyse zu sammeln, benutzte Snelus ein eisernes Gasrohr, welches mit einem schwanenhalsförmigen, am Ende trompetenförmig erweiterten thönernen Mundstück verbunden war. Nach der Aufrichtung des Converters wurde das Mundstück in die Mündung desselben geführt, und zwar so tief, dass man sicher sein konnte, es werde keine Luft mit in das Mundstück eintreten. Dasselbe verstopfte sich gewöhnlich während des Versuches mit Schlacke und wurde deshalb für den folgenden Versuch durch ein neues ersetzt. Mit dem anderen Ende des eisernen Rohres wurden in den einzelnen Perioden des Processes, aus denen man das Gas haben wollte, Glasröhren verbunden. Nachdem dieselben mit dem Gas gefüllt waren, wurden sie vor dem Wegnehmen durch Zuschmelzen mit dem Löthrohre hermetisch verschlossen. Man liess das Gas während der ganzen Dauer des Processes durch das Rohr strömen, und da dies bereits zwei Minuten lang geschehen war, als man die erste Gasprobe nahm, so kann man mit Sicherheit annehmen, dass auch bei dieser alle Luft ausgetrieben war. Während der ersten Periode des Blasens liess das Gas sich an dem Ende des eisernen Rohres nicht entzünden; aber ungefähr vom Beginn des Kochens bis zum Ende des Blasens erwies es sich als brennbar und zeigte nach dem Anzünden die charakteristische blass blaue Flamme des Kohlenoxydgases. Alle zwei Minuten wurden Gasproben genommen. Diese Proben wurden in einer abgeänderten Form des von Frankland beschriebenen Apparates analysirt. Einige Proben wurden nach verschiedenen Methoden analysirt, indem man das Kohlenoxyd einerseits durch Absorption mittels einer salzsauren Lösung von Kupferchlorür und andererseits durch Verpuffen nach der Bunsen'schen Methode bestimmte; die Resultate stimmten überein. Die folgende Tabelle zeigt die Zusammensetzung des Gases dem Volum nach in den verschiedenen Perioden einer Operation, bei welcher das Durchblasen von Luft 18 Minuten dauerte.. Am Fusse derselben sind die denselben Perioden entsprechenden Flammen-Beobachtungen angegeben.

---

3) Jahresbericht 1868 p. 89.

	Nr. 1.	Nr. 2.	Nr. 3.	Nr. 4.	Nr. 5.	Nr. 6.
	Zeit nach dem Beginn des Blasens:					
	2 Minuten	4 Minuten	6 Minuten	10 Minuten	12 Minuten	14 Minuten
Kohlensäure . . .	10,71	8,59	8,20	3,58	2,30	1,34
Sauerstoff	0,92	—	Nichts	Nichts	Nichts	Nichts
Kohlenoxyd . . .	Nichts	3,95	4,52	19,59	29,30	31,11
Wasserstoff . . .	} 88,37	} 0,88	2,00	2,00	2,16	2,00
Stickstoff	}	} 86,58	85,28	74,83	66,24	65,55
Kohlenwasserstoffe .	—	—	—	—	Nicht vorhanden.	—
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Beobachtungen mit dem Spectroskop:	Schwaches continuirliches Spectrum.	Natrium-Linie gerade erscheinend, aber vorübergehend.	Natrium-, Kalium- und Lithium-Linien.	Vollständiges Spectrum mit den Kohlenstoff-Linien	Vollständiges Spectrum.	Vollständiges Spectrum.
Beobachtungen mit blossem Auge:	Keine wirkliche Flamme; viele Funken ausgeworfen.	Viele Funken	Die Menge der Funken abnehmend.	Flamme dicht und hell; sehr wenig Funken.	Dichte Flamme; noch weniger Funken.	Dichte Flamme; kaum einige Funken.

Snelus knüpft an diese Resultate folgende Bemerkungen. „Folgerungen aus den Analysen. Nr. 1. Nimmt man den Stickstoffgehalt des Gases zu 87 Volumprocent an, so entsprechen demselben 23,05 Vol. Sauerstoff. 10,71 Vol. Kohlensäure enthalten 5,35 Vol. Kohlenstoffdampf, welche — das Gewicht der Volumeinheit Luft = 1 gesetzt — 4,43 Gewichtstheile Kohlenstoff ausmachen. Die Kohlensäure enthält ihr gleiches Volum Sauerstoff; zieht man dieses von 23,05 ab, so bleiben 12,34 Vol. oder 13,62 Gewichtstheile Sauerstoff zur Verbindung mit anderen Elementen als Kohlenstoff übrig. Gewöhnliches englisches Bessemereisen enthält nun wenig Anderes zur Oxydation als Kohlenstoff, Silicium und Eisen, da gewöhnlich nur wenig Mangan darin vorhanden ist, die Spuren von Schwefel nicht in Betracht kommen, und der Phosphor unberührt zurückbleibt; Eisen wird aber erst gegen das Ende des Blasens in einiger Menge verbrannt, wie aus den Schlacken-Analysen bekannt ist; wir haben also nur Kohlenstoff und Silicium in Betracht zu ziehen. Man kann hiernach annehmen, dass die 13,62 Th. Sauerstoff sich blos mit Silicium verbunden haben. Dieselben erfordern, um Kieselsäure zu bilden, 11,91 Th. Silicium. Wir gelangen also zu dem Resultat, dass in diesem Stadium des Processes auf 4,34 Th. Kohlenstoff 11,91 Silicium oxydirt werden, also das Silicium am schnellsten aus dem Metall verschwindet. Dies wird auch durch die Analyse des Metalles bestätigt; Barker fand nämlich, dass ein Metall, welches beim Einfliessen in den Converter 3,57 Proc. Kohlenstoff und 2,26 Proc. Silicium enthielt, in einigen Minuten 0,53 Proc. Kohlenstoff und 1,305 Proc. Silicium verloren hatte. Als Beispiel der Zusammensetzung des in einem Zeitpunkt zwischen den Zeiten, wo die erste und wo die zweite Gasprobe genommen war, entwickelten Gases theilt er hier noch zwei Analysen mit, welche W. Thorp mit zwei auf einander folgenden Gasproben, die er bei einer anderen Operation, bei welcher, weil der Converter neu oder das Eisen kalt war, das Blasen 29 Minuten dauerte, gesammelt hatte, ausgeführt hat.

	Zusammensetzung des Gases der Röhre Nr. 1.	der Röhre Nr. 2.
Kohlensäure	8,940	9,296
Sauerstoff	0,916	0,113
Kohlenoxydgas	0,078	0,044
Wasserstoff / Stickstoff	90,066	90,544
	100,000.	100,000.

Nr. 2. Man bemerkt, dass der Gehalt des Gases an Kohlenoxyd zunimmt, der Gehalt desselben an Kohlensäure dagegen sich verringert. Nr. 3. Den 85,38 Vol. Stickstoff entsprechen 22,61 Vol. Sauerstoff. Der Kohlenstoff ist mit 10,46 Vol. Sauerstoff verbunden; es bleiben also 12,15 Vol. oder 13,42 Gewichtstheile Sauerstoff zur Verbindung mit Silicium übrig. Diese erfordern 11,74 Th. Silicium, während der zugleich aus dem Metall ausgetretene Kohlenstoff 5,27 Th. beträgt. Der Kohlenstoff wurde also zu der Zeit, wo die Probe Nr. 3 genommen wurde, im Verhältniss zum Silicium rascher oxydirt, als zu der Zeit, wo die Probe Nr. 1 genommen wurde. Nr. 4. Diese Probe wurde 10 Minuten nach dem Beginn des Blasens und

chst bald nach dem Beginn des Kochens genommen. Das vollständige rum war nun sichtbar und beständig und blieb so bis zum Ende des ns. Man bemerkt bei dieser Probe eine starke Zunahme des Kohlen- und eine entsprechende Abnahme der Kohlensäure. Dies erklärt die hrte Leuchtkraft der Flamme in dieser Periode, da wir jetzt ein grosses n von einem Gase haben, welches an der Mündung des Converters wirk- rennt. Den 74,83 Vol. Stickstoff entsprechen 19,84 Vol. Sauerstoff. Kohlensäure enthält 3,58 Vol., das Kohlenoxyd 9,79 Vol., beide zu- en also 13,39 Vol. Sauerstoff. Setzt man nun voraus, dass aller in Periode in Verbindung mit Kohlenstoff entwickelte Sauerstoff direct er jetzt durch das Eisen geblasenen Luft herstammt, so sind diese Vol. von den 19,84 Vol. zu nehmen, und es bleiben 6,45 Vol. Sauer- übrig. Diese können 6,25 Th. Silicium oxydiren, während der in der nsäure und dem Kohlenoxyd enthaltene, also gleichzeitig verbrannte nstoff 9,6 Th. ausmacht. Der Kohlenstoff wird demnach jetzt in relativ erer Menge abgeschieden, als das Silicium; das Verhältniss hat sich also ergleich mit vorher umgekehrt. Dies ist der Zeitpunkt, in welchem die nstoff-Linien im Spectrum deutlich hervortreten, und Verf. denkt, die sen weisen nach, warum dies so ist. Nr. 5. Diese Probe wurde ll auf Kohlenwasserstoffe untersucht, da man dieselben in dieser Periode cheinlich am leichtesten nachweisen konnte, wenn sie überhaupt in r Menge gebildet wurden. Aber obschon das Gas 12 Stunden lang uchender Schwefelsäure in Berührung gelassen wurde, fand doch keine ption statt. Da eine durch Verpuffen ausgeführte Analyse ebenfalls bwesenheit von Kohlenwasserstoffen ergab, so kann man mit Bestimmt- nnehmen, dass diese Gase nicht gebildet werden. Nr. 6. Bei dieser ist der grosse Gehalt an Kohlenoxyd und der sehr geringe Gehalt an nsäure bemerkenswerth. Den 65,55 Vol. Stickstoff entsprechen 17,37 Sauerstoff, von denen 16,89 Vol. oder 18,66 Gewichtstheile sich mit Th. Kohlenstoff verbunden haben. Es bleiben also nur 0,48 Volum 0,53 Gewichtstheile Sauerstoff übrig, welche 0,46 Th. Silicium oxy- konnten. In diesem Zeitpunkt wird also in der Hauptsache nur Kohlen- oxydirt, und die letzten Spuren des Siliciums verschwinden sehr lig [1]).

[1]) Vergleichung der oxydirten Mengen von Silicium und Kohlenstoff.

Nr. 1.	Silicium	72,91	100,00.
	Kohlenstoff	27,09	
Nr. 2.	Silicium	69,80	100,00.
	Kohlenstoff	30,20	
Nr. 3.	Silicium	69,01	100,00.
	Kohlenstoff	30,99	
Nr. 4.	Silicium	39,58	100,00.
	Kohlenstoff	60,42	
Nr. 5.	Silicium	4,24	100,00.
	Kohlenstoff	95,76	
Nr. 6.	Silicium	3,34	100,00.
	Kohlenstoff	96,66	

Aus den Analysen ergiebt sich als unzweifelhafte Thatsache, dass w
rend der ersten Periode des Blasens Kohlensäure mit wenig oder kei
Kohlenoxyd, während der späteren Periode dagegen Kohlenoxyd mit
Spuren von Kohlensäure gebildet wird.[2]) Warum ist dies so? Des Verf.'s Ans
darüber ist die, dass sowohl diese chemische Reaction als auch die Versc
denheit, welche zwischen diesem Kohlespectrum und dem Spectrum des Koh
oxyds unter gewöhnlichen Umständen stattfindet, eine Function der Ten
ratur ist. Es ist gewiss, dass beim Beginn des Blasens die Temperatur n
viel über Gelbglühhitze sein kann, während sie am Ende des Blasens
zweifelhaft eine gute Weissglühhitze ist. Es scheint nun, dass unter
im Converter stattfindenden Bedingungen das Kohlenoxyd bei hoher,
Kohlensäure dagegen bei niedrigerer Temperatur der beständigere Körper
Dies stimmt mit einem Versuche von J. Lowthian Bell überein, d
welchen derselbe zeigte, dass die Bedingungen des Gleichgewichts für d
Gase in Gegenwart von metallischem Eisen sind:

Schwache Rothglühhitze	150 Vol.	Kohlensäure	für je 100 Kohlenoxyd
Volle Rothglühhitze	47 -	-	
Beginnende Weissglühhitze	11 -	-	

Zur Aufklärung der Zweifel, ob der grössere Theil der Linien im
semerspectrum von Kohlenstoff oder Mangan herrührt, hat Sne
die aus dem Converterhals strömenden Gase untersucht und auf Grund
erfolgten analytischen Resultate nachstehende das Spectrum erklärende T
sachen constatirt:

Erstes Stadium. 0—4. Min. Bei einem schwachen continuirlic
Spectrum ohne wirkliche Flamme entwickelt sich fast nur Kohlensäure
wenig oder gar keinem Kohlenoxydgas, wahrscheinlich weil bei der zu An
des Blasens wohl nicht viel über Gelbgluth steigenden Temperatur die
wickelte Kohlensäure sich nicht zerlegt. 4—8. Min. Es treten Kali
Natrium- und Lithiumlinien, am Schluss zuweilen unter Aufblitzen von Koh
stofflinien auf, während die Kohlensäureentwickelung mit nur wenig Koh
oxydgas fortdauert. Die Verflüchtigung von Alkali findet in Folge
Steigens der Temperatur statt.

Zweites Stadium. 8—10. Min. Bei dichter Flamme zeigen sich l

---

1) Vergleichung der zu Kohlenoxyd und der zu Kohlensäure oxydirten Me
von Kohlenstoff:

Nr. 1.	C zu CO	0	100,00.
	C zu CO_2	100	
Nr. 2.	C zu CO	31,52	100,00.
	C zu CO_2	68,48	
Nr. 3.	C zu CO	35,54	100,00.
	C zu CO_2	64,46	
Nr. 4.	C zu CO	84,54	100,00.
	C zu CO_2	15,46	
Nr. 5.	C zu CO	92,72	100,00.
	C zu CO_2	7,28	
Nr. 6.	C zu CO	95,87	100,00.
	C zu CO_2	4,13	

Kohlenstofflinien in rothem, blauem und grünem Felde, indem sich an der Convertermündung mit hoher Temperatur verbrennendes Kohlenoxydgas bildet. Das Kohlenoxyd ist wahrscheinlich durch Zersetzung der Kohlensäure bei sehr gesteigerter Temperatur entstanden. 10—14 Min. Die hellen, grünen Kohlenstofflinien werden deutlicher und die Menge des Kohlenoxydgases nimmt zu. — 14. Min. bis Schluss. Die hellen Kohlenstofflinien verschwinden am Ende des Processes und die Entwickelung von Kohlenoxyd dauert bis zum Ende der Reaction fort.

Es scheint danach das Bessemerspectrum oder wenigstens jener Thei desselben, welcher vom Kohlenstoff herrührt, einfach das Spectrum des Kohlenoxyds von der Temperatur zu sein, bei welcher es im speciellen Falle an der Mündung des Converters verbrennt. Von den drei Bestandtheilen Eisen, Silicium und Kohlenstoff (Mangan war nur in geringer Menge in der Charge) oxydirt sich das Silicium am raschesten, dann Kohlenstoff und zuletzt in einigermaassen beträchtlicher Menge Eisen; später wird Kohlenstoff rascher oxydirt, als noch zurückgebliebenes Silicium. Von dem Gehalt an letzterem hängt wesentlich die Zeit, in welcher das Kochen eintritt, ab und zwar findet dasselbe um so früher statt, je weniger Silicium vorhanden. Die starke Leuchtkraft der Flamme kann, den Analysen zufolge, von Kohlenwasserstoff nicht herrühren, weil ein Gehalt daran in den Gasen nicht aufgefunden werden konnte. Wahrscheinlich rührt dieselbe davon her, dass Kohlenoxydgas bei sehr hoher Temperatur verbrennt, während bei gewöhnlicher Temperatur angezündetes nur schwach leuchtet. Da die Bessemergase während der letzten Hälfte des Blasens meist so viel Kohlenoxydgas (31 Proc.) enthalten, als irgend ein anderes Gas aus Eisenhohöfen oder Gasgeneratoren (25—35 Proc.), so dürfte sich dasselbe in gleicher Weise, z. B. zur Dampfkesselheizung, verwerthen lassen. 1000 Tonnen Roheisen mit $3\frac{1}{2}$ Proc. Kohlenstoff pro Woche verarbeitet, würden einem Brennstoffverlust von 25 Tonnen Koks entsprechen. — Es würde interessant sein, Convertergase aus den verschiedenen Blaseperioden bei einem manganreichen Roheisen anzustellen [1]).

Kr. [1]) veröffentlicht einen höchst interessanten Aufsatz über Bessemer- und Tiegelgussstahl, welchen wir vorzugsweise mittheilen. „Gegen Bessemer-Gussstahl herrscht in Deutschland und Oesterreich ein Vorurtheil, welches in England, Belgien und Frankreich längst überwunden ist. Diese Thatsache ist wohl dem Umstande zuzuschreiben, dass der Bessemer-Gussstahl in ersteren Ländern, dem Herde der Tiegel-Gussstahl-Fabrikation, auf besonders starke, oft wohl nicht ganz ehrliche Concurrenz stösst. Es hat sich so nach und nach bei Vielen die Ansicht festgesetzt, dass der Bessemer-Gussstahl zu diesem oder jenem Zwecke nicht zulässig sei. So schreibt man

1) Die Arbeit von G. J. Snelus ist commentirt und durch eigene Beobachtungen ergänzt durch Kerpely, Berg- u. hüttenm. Zeit 1871 p. 438. Vergl. ferner Parker, Chemic. News 1872 Nr. 619 p. 163.

1) Kr., Organ für die Fortschritte des Eisenbahnwesens 1872 p. 125; Polyt. Centralbl. 1872 p. 576.

denn für manche Lieferungen Tiegel-Gussstahl vor und excludirt also den Bessemer-Gussstahl, ohne zu bedenken, dass es je nach Güte des verwendeten Rohmaterials ebenfalls geringere und bessere Sorten des einen wie des andern dieser Produkte giebt. Der Bessemer-Gussstahl wird einfach von der Concurrenz ausgeschlossen und der Consument versperrt sich so selbst den Weg, Erfahrungen mit einem weit billigeren, bei guter Fabrikation gleich guten Produkte wie der beste Tiegel-Gussstahl zu machen. Mehr als das: Viele Gussstahlwerke fabriciren sowohl Bessemer-Gussstahl als auch Tiegel-Gussstahl. Der erstere, billigere, wird von der Concurrenz ausgeschlossen. Man stellt also die Preise für den zweiten, theureren. Wird aber die Waare auch stets im Tiegel-Gussstahl geliefert? Wir möchten dieses bezweifeln. Es ist beinahe unmöglich, Tiegel-Gussstahl und Bessemer-Gussstahl bei gleich sorgfältiger Fabrikation von einander zu unterscheiden. Es wurden Arbeiter und Meister durch vergleichende Versuche irre gemacht, so dass sie nicht mehr die Herkunft der verschiedenen Proben unterscheiden konnten. Verf. ist selbst daran irre geworden und das Laboratorium allein konnte stets den Unterschied herausfinden. Es enthält nämlich der Tiegel-Gussstahl einen stets höheren Procentsatz von Silicium als der Bessemer-Gussstahl. Durch Ausschliessung des Bessemer-Gussstahles von der Concurrenz, selbst wenn der Fabrikant die geforderte Garantie übernehmen will, schafft sich der Consument also eine Preisvertheuerung, ohne im Geringsten die Sicherheit zu erlangen, bessere Waare zu erhalten. Es werden durch solche Ausschliessungen einfach diejenigen Werke abgehalten, sich an der Submission zu betheiligen, welche nur Bessemer-Gussstahl bereiten und es verschmähen, pro forma eine kleine Tiegelguss-Anlage zu bauen, wenn auch dieselbe fast unbenutzt liegen bliebe, um in der Lage zu sein, Tiegel-Gussstahl offeriren zu können. Wie wollen auch die Anhänger des Tiegel-Gussstahles es erklären, dass dieser Stahl höheren Anforderungen genügen könne, als gut bereiteter Bessemer-Gussstahl. Für guten Bessemer-Gussstahl verwendet man Roheisen der allerbesten Marken. Aus solchem Eisen wird der Gussstahl direct erblasen. Tiegel-Gussstahl dagegen wird meist aus Schmiedeeisen und Stahlabfällen verschiedenster Herkunft dargestellt. Für guten Tiegel-Gussstahl wendet man nur diejenigen Arten Schmiedeeisen an, welche durch ihre Reinheit und Güte allein geeignet sind, ein gutes Product zu geben. Diese Schmiedeeisen (Luppeneisen) können aber selbstverständlich auch nur aus den allerbesten Roheisenmarken erzeugt werden. Die ursprünglichen Rohstoffe für guten Stahl sind mithin immer dieselben, „gute Roheisenmarken“, nur die Fabrikationsmethode variirt für die verschiedenen Stahlgattungen. In den Fabrikationsmethoden an und für sich lässt sich nun aber kein Grund finden, der zu Gunsten des Tiegel-Gussstahles gegen den Bessemer-Stahl spricht. Man kann den Satz aufstellen, dass bei gleich guter Beschaffenheit des verwendeten Rohmateriales und bei gleich sorgfältiger Fabrikation auch das erzeugte fertige Produkt in beiden Fällen ein gleich gutes sein wird. Die Fabrikation des Gussstahles nach der Bessemer-Methode scheint sogar für den Consumenten den Vortheil zu bieten, dass die Controle über die Herkunft und Güte des verwendeten Rohmateriales eine weit sichere ist. Diese so wichtige Controle ist in der That hier eine

liche Arten Tiegel-Gussstahl werden aus den besten bekannten Arten deeisen hergestellt, doch sind solche Eisensorten selbstverständlich euer und werden daher nur in kleineren Quantitäten fabricirt. Solcher Gussstahl dient nur zur Fabrikation von feineren kleineren Stahlwaaren ren, Messern etc.). Für Stücke von bedeutendem Gewichte wird der- nicht verwendet; diese werden nur aus dem erstgenannten, dem aus eisen, Bessemer-Gussstahl und Eisenabfällen und altem Schmiedeeisen ellten Tiegelstahl hergestellt. Es lässt daher der Tiegel-Gussstahl g auf die Reinheit des verwendeten Rohmateriales oft viel zu wünschen Wenigstens bietet die Fabrikationsweise desselben nicht die leichte le, welche beim Bessemer-Gussstahl geboten ist, dass nur reine Eisen- verwendet werden. Hier kann sich in der That der Abnehmer leicht heit darüber verschaffen, welche Eisenmarken für seine Bestellungen det werden. Beim Tiegel-Gussstahl dagegen ist dieses beinahe un- h; die oben genannten Umstände zeigen klar, dass es in vielen Fällen inmal dem Fabrikanten selbst möglich ist, die Herkunft und die voll- ne Gleichmässigkeit der verwendeten Eisensorten zu kennen. In diesem nde scheint also ein Vortheil eher auf Seiten der Verwendung von Bes- Gussstahl zu liegen. Ein anderer Umstand, welcher in vielen Fällen rwendung von Bessemer-Gussstahl vorziehen lässt, ist die grössere mässigkeit der Producte, welche man bei der Verwendung von Bessemer- ahl erzielen kann. Der Tiegel-Gussstahl wird in kleinen Schmelztiegeln hmolzen, von denen jeder ca. 50 Pfd. hält.

Jm schwere Stücke zu giessen, werden viele solcher Tiegel in eine Form . Nur bei vollkommen gleicher Beschaffenheit des verwendeten Eisens, schlages und gleichem Gehalte der Tiegel an Silicium, sowie bei voll- n gleichem Hitzegrade beim Einschmelzen in den Tiegeln, wird man

für manche Zwecke der Tiegel-Gussstahl vollkommen vom Bessemer-Gussstahle aus dem Felde geschlagen wurde, weil der letztere stets in einer grösseren Partie (ca. 4 T.) erblasen wird, deren Beschaffenheit vollkommen homogen ist, es auch bei einiger Aufmerksamkeit, der grossen Gleichförmigkeit im verwendeten Rohmaterial halber, ein Leichtes ist, aus verschiedenen Güssen ein vollkommen gleichmässiges Produkt zu erzielen. Diese grosse Gleichmässigkeit in der Production ist der Grund, welcher es den Fabrikanten des Bessemer-Gussstahles in Frankreich und Belgien möglich gemacht hat, den Tiegel-Gussstahl selbst da zu verdrängen, wo man an das verwendete Material die allergrössten Ansprüche stellt, bei der Gewehrfabrikation.

Die Chassepot-Gewehre der französischen Armee sind ausschliesslich aus Bessemer-Gussstahl fabricirt. In Belgien hat das Bessemer-Werk der Société John Cockerill den Tiegel-Gussstahl für die Gewehrfabrikation (besonders der Albini-Gewehre) gänzlich verdrängt. Es wurde hier früher Bergischer Tiegelstahl verwendet. So ist auch in anderen Fabrications-Fächern der Tiegel-Gussstahl von Bessemer-Gussstahl geschlagen worden. Axen und Bandagen für Locomotiven und Tender kennt man in ganz England kaum noch in anderem Material als in Bessemer-Gussstahl. Die London- und North-Western-Bahn besitzt ihr eigenes Bessemer-Werk (zu Crewe) mit einer jährlichen Production von ca. 16,000 T. Bandagen, Axen, Schmiedestücken und Schienen. Die Schnellzuglocomotiven dieser Bahn, welche 50 bis 60 englische Meilen in der Stunde durchlaufen, besitzen Treibrad-Bandagen aus Bessemer-Gussstahl (2,30 M. äusserer Durchmesser). Kurbelaxen, Kurbel- und Kuppelstangen, kurz alle Theile dieser Locomotiven, welche von grosser Widerstandsfähigkeit sein müssen, fertigt die Gesellschaft in ihren eigenen Werken aus Bessemer-Gussstahl. Auch in Belgien wird für sämmtliche Axen, Krummaxen und Bandagen für Locomotiven, Tender und Waggons nur Bessemer-Gussstahl verwendet. Wichtig ist vielleicht noch die Mittheilung, dass bei den letzten grossen Versuchen von Geschützen schwersten Kalibers in Belgien die neuen gusseisernen, mit Reifen aus Bessemer-Gussstahl verstärkten 11zölligen Kanonen, Vorzügliches leisteten, während die beiden dagegen versuchten Krupp'schen Tiegel-Gussstahl-Kanonen während des Versuches ausser Dienst kamen.

Diese Angaben mögen genügen, um darzulegen, dass es weniger darauf ankommt, nach welcher Fabrikationsmethode die verwendete Stahlart erzeugt worden, als auf die Sorgfalt und Sachkenntniss, mit welcher bei der Herstellung und Verarbeitung verfahren wurde. Die Güte der Producte, festgestellt durch die bei jeder Lieferung ausbedungenen Versuche, und die zu leistenden Garantiebedingungen sollten allein bei Entscheidung über die zu verwendende Qualität maassgebend sein, einerlei nach welcher Methode der Stahl erzeugt ist. Eingehende Proben bei Abnahme der Lieferung würden das Publicum weit mehr vor Unglücksfällen schützen, und würden Eisenbahn-Technikern auch eine grössere Sicherheit für die gute Fabrikation geben, als der heute so oft befolgte Weg. Man verfährt nämlich bei den Versuchen oft auf folgende Weise: Ausser der oben gerügten Bedingung, dass eine gewisse Material-Qualität für das Fabrikat verwendet werden soll, wird meist eine

te Lieferung bewenden lassen. Rationeller dünkt uns das bei Anderen ewendete Verfahren, wo die Versuchsbedingungen gelinder sind, so dass s gut gearbeitete Stück, wie es eine gewissenhafte Fabrikation liefert, bei vorgeschriebenen Proben existiren kann. Solche Versuchsbedingungen den besonders bei einigen königlichen Directionen vorgeschrieben. Die suche werden dann aber auch mit äusserster Strenge in Gegenwart eines gestellten Beamten an der ganzen Zahl der ausbedungenen Probestücke geführt. Wenn eine Lieferung solche Proben bestehen kann, so hat man volle Gewissheit, dass dieselbe jeder Anforderung des Dienstes widerstehen l. Wir heben als Gegenstück besonders die österreichische Verfahrungs-hode hervor. Dort scheinen die Versuche von reinen Theorikern vorge-ieben zu werden. Sie sind sehr rationell, aber meist so streng, dass z. B. bestgearbeitete Axe den Versuchsvorschriften nicht genügen könnte, wenn elben wirklich mit aller Strenge gehandhabt würden. Wo ist aber die nze, wenn eine Bahndirection dem abnehmenden Beamten erlaubt, bei der ahme die vorgeschriebenen Versuchsbedingungen nicht mit ganzer Strenge eobachten? Was die vergleichenden Versuche zwischen Bessemer-Guss-l- und Tiegel-Gussstahl-Fabrikaten betrifft, so ist zu bedauern, dass sich jetzt so wenige Bahnen auf vollkommen unparteiischen Standpunkt gestellt en. Der Stahlfabriken, welche sich in Deutschland an den Lieferungen Eisenbahnbedarf betheiligten, sind so viele nicht, dass nicht eingehende suche bald die Güte der Fabrikate der meisten grossen Werke feststellen nten.

E. R.[1]) veröffentlicht die Resultate seiner Studien über die gegenwärtig ichen Stahlprocesse. A. Siliciumgehalt. In neuerer Zeit erst egt sich die Stahlmanipulation auf dem Felde der Chemie, mit der sie den orderungen der Gegenwart Stahlbahnen bricht. Silicium, dessen neueste

entwickelt wird, sind noch nicht vorgenommen worden. In der Schlackenbildungs-Periode verbrennt der grösste Theil des Siliciums. Zu grosser Siliciumgehalt des Roheisens führt zu viel Silicium in den Stahl, macht ihn hart und spröde; nur eine heikligere Behandlung des Stahls täuscht über den Einfluss des Siliciums. 17,85 Wiener Pfunde Silicium verbrennen mit 19,92 Wr. Pfd. Sauerstoff su 37,78 Wr. Pfd. Kieselsäure, deren Entstehung 3406 Kalorien bindet; in atmosphärischer Luft entfällen noch 12770 Cal. 1 Wr. Pfund Silicium in reinem Sauerstoffe verbrannt, entwickelt, nach gebräuchlicher Annahme, 8000 Kalorien. Bei einem Siliciumgehalte des Roheisens von weniger als $1^1/_4$ Proc. ist das Bessemern unsicher. Deshalb muss man den mittleren Siliciumgehalt des Roheisens, um doch mit Vorsicht bessemern zu können, mit $\frac{2,00 + 1,25}{2} = 1,625$ Proc. annehmen.

Im Roheisen schliessen sich Mangan u. Silicium gegenseitig aus (was ihre Mengen betrifft). Roheisensorten unter 1,625 Proc. Siliciumgehalt werden beim Bessemern als kalte, über 1,625 Proc. an Silicium als heisse bezeichnet. Letztere bewähren sich beim Erblasen der weichen Stahlsorten; die ersteren geben härteren Stahl. Weisses, kaltes Roheisen hat eine kürzere Schlackenbildungsperiode, es kocht schneller; graues, heisses dagegen braucht zu seiner Dünnflüssigkeit, in welcher der Kohlenstoff nur langsamer oxydirt, eine viel höhere Temperatur; es frischt langsamer. Silicium wie Kohlenstoff mit Eisen in Verbindung verändern die physikalischen Eigenschaften desselben. 0,05 Proc. Silicium schaden schon dem Stahle. Roheisen mit heisser Luft erblasen hält mehr Silicium, als wenn man es mit kaltem Winde erzeugt. Um 1,625 Proc. Siliciumgehalt des Roheisens durch Eisenoxydul zu verschlacken, muss man 9,75 Proc. Eisenabbrand opfern. Frischt man ein weniger manganhaltiges Roheisen, welches Silicium hält, so oxydirt sich das Silicium nur im Verhältnisse zum gleichfalls oxydirten Kohlenstoffe. Schmilzt man ein siliciumhaltiges Roheisen um, so geht dabei 1 Proc. Siliciumgehalt verloren. Siliciumhaltiges Roheisen erzeugt man gewöhnlich nur wegen des gleichzeitig zu erzielenden geringeren Gehaltes an Schwefel und Phosphor, welche beide beim Frischen schwieriger, als Silicium zu entfernen sind. Silicium nämlich scheidet bei höherer Temperatur Schwefel, Phosphor und Kohlenstoff im Kohleneisen aus und zwingt sie zur Oxydation, während es sich mit dem Eisen verbindet (Siliciumeisen bildet) und mit dem Kohleneisen mengt. Silicium hat bei hoher Temperatur mehr Affinität zum Eisen, als der Kohlenstoff. In der Gruppe der electrochemischen Reihe stehen sich Eisen, Silicium und Kohlenstoff zu nahe, um nicht die hinlängliche Erklärung zu geben, wie leicht das Silicium den Kohlenstoff zu ersetzen vermag. Deshalb zeigt auch das Silicium in seinem ganzen chemischen Verhalten eine Aehnlichkeit mit Kohlenstoff.

Silicium geht unter sehr bedeutender Temperaturentwickelung die festesten Verbindungen mit Sauerstoff und Chlor ein. Silicium wie Kohlenstoff spielen bei den Schlackenfrischen des Bessemerprocesses eine wichtige Rolle rch die Reduction des Eisenoxyduls. In atmosphärischer Luft verbrennt das icium factisch nur zum dritten Theile, weil die sich bildende Kieselsäure

das übrige Silicium umgiebt und vor der Oxydation schützt. Dieses Gemenge kommt dann in die Schlacke. Die Kieselsäure aber schmilzt bei 1600 ^{0}, wo dann ihre Affinität zum Eisenoxydul, grösser als zu anderen Basen, das mechanisch gebundene Silicium frei macht. Dieses findet Eisenoxydul und reducirt es. Verschlacktes Eisenoxydul ist weiter bei der hohen Temperatur des ganzen Bessemer-Processes mit Kohleneisen in Berührung, deshalb eine metallische Fällung des verschlackten Eisens ermöglicht und im Ganzen die eisenfreie Bildung der Bessemer-Schlacke ziemlich klar ist. Nimmt man keinen Anstand, beim Verlaufe des chemischen Processes beim Bessemern einmal stattgefundene Trennungen und Verbindungen sich in Wiederholung zu denken, so verdient Einiges über Silicium und seine Verbindungen noch weitere Beachtung. Kieselsäure bei hoher Temperatur mit Kohleneisen in Berührung reagirt auf letzteres derartig, dass sich bis 19 Proc. von ihr zersetzen, Kohlenoxydgas entweicht und das entstandene Siliciumeisen sich mit dem übrigen Kohleneisen mengt. Soll man dadurch versucht werden, anzunehmen, dass *a*) einmal oxydirtes Silicium des Roheisens, das in die Schlacke gegangen, durch Kohleneisen (das Frischgut) abermals reducirt, mit Eisen verbunden und wiederholt verschlackt werden kann, da einerseits freie Kieselsäure bei 1600 ^{0} C. schon sehr viel Eisenoxydul aufzulösen im Stande ist (grosse chemische Affinität dazu hat) und andererseits die Bessemerschlacken doch eisenarm sind? *b*) Gegenüber dem Umstande, dass von dem feuerfesten Futter eines Bessemerofens, welches sehr quarzreich ist (amorphe, wasserhaltige Kieselsäure), sehr viel in die Bessemerschlacke geht und doch, erfahrungsgemäss, keine eisenreiche Schlacke schliesslich giebt, — eine sich wiederholende Wechselwirkung zwischen der Menge des verschlackten Eisens sammt der Kieselsäure und dann zwischen dem Kohlenstoffe des Roheisens wirklich stattfinde? Dass bei diesem Vorgange eine Reduction der Kieselsäure, eine Vereinigung des Siliciums mit Eisen (eine abermalige Verbrennung des Siliciums unter bedeutender Wärmeentwickelung etc. etc.) Platz greife? Doch geben kalte Roheisensorten keinen hitzigen Gang, möge von dem Ofenfutter noch so viel verzehrt sein. Freilich kommt es bei dem angeführten Vorgange mit der Kieselsäure sehr viel darauf an, ob und wie dieselbe gebunden und ob dieselbe frei ist. Doch muss man auch berücksichtigen, dass die Kieselsäure sich in den mannigfachsten Verhältnissen mit den Basen zu verbinden im Stande ist, und dass sie sich direkt durch den Kohlenstoff nur unter der Bedingung reducirt, dass im Status nascens des Siliciums gleichzeitig entweder Eisen oder Chlor vorhanden sei, zu denen das Silicium ein bedeutendes chemisches Moment hat. Man weiss auch, dass Siliciumeisen mit Eisenoxydul bei hoher Temperatur in Berührung mit gepresstem Winde ein Drittelsilicat ($Fe^3 Si$) giebt. Ist dieses mit Kohleneisen, Eisenoxyd-Oxydul und gepresstem Winde in weiterer Berührung, so entsteht metallisches Eisen und eine Frischschlacke ($Fe^9 Si$), welche auf's Kohleneisen wieder frischend wirkt und fähig ist, weiter Kieselsäure aufzunehmen und Drittelsilicat, leichtflüssige Rohschlacke ($Fe^3 Si$) abermals zu bilden; ein bekannter Cyclus von sich wiederholenden Trennungen und Verbindungen beim Schlackenfrischen, so lange noch viel Fe in der Schlacke und C oder Si im Roheisen ist. Man hat noch zu wenig Er-

fahrungen darüber, um auch bei dem Silicium eine gleiche Verbindung und Trennung mit dem Sauerstoffe wiederholt ohne Bedenken annehmen zu können, obwohl die Grundstoffe in der electrochemischen Reihe, wenn sie sich nahe stehen (Fe, Si, C), in ihren chemischen Eigenschaften sich auch ähnlich verhalten. Kommen bei hoher Temperatur Kohlenstoff, kohlensaures Kali und Stickstoff (aus atmosphärischer Luft) in Berührung, so können bis 12 Proc. kohlensaures Kali in Cyankalium verwandelt werden. Dieses verflüchtiget sich bei 1102 ⁰ Cels. und wenn es dabei mit oxydirtem Eisen in Berührung kommt, so zerlegt es sich in Stickstoff, Kohlensäure und kohlensaures Kali. Stickstoff und Kohlensäure entweichen und das neu gebildete kohlensaure Kali macht eine wiederholte Zersetzung und Verbindung zum Cyankalium (unter gleichen, abermals gegebenen Verhältnissen) durch, wenn Kohlenstoff da ist. Doch die Kieselsäure wirkt bei hoher Temperatur immer nur als eine sehr starke Säure; in hoher Temperatur treibt sie die Kohlensäure und andere flüchtigen Säuren, ein Aequivalent gegen ein Aequivalent, aus. Ueber 1600 ⁰ C. verflüchtigt sich Kieselsäure im freien Zustande mit Wasserdämpfen (welche wieder das Silicium des Roheisens zu oxydiren im Stande sind). Auch die Kohlensäure oxydirt das Silicium bei 1100 ⁰ C. Die chemischen Beziehungen zu den Alkalien sind beim Silicium und seinem Oxyde nichts Neues. Silicium verbindet sich mit Kalium und Natrium nur auf indirectem Wege, und das ohne Feuererscheinung. Kieselkalium und Kieselnatrium bei erhöhter Temperatur mit Wasserdämpfen in Berührung, zerlegen dieselben und oxydiren. Silicium mit kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Natron erhitzt, oxydirt sich auf Kosten der Kohlensäure noch unter 800 ⁰ C. mit Temperaturentwickelung und bei Abscheidung von Kohlenstoff und Kohlenoxydgas. Kalium reducirt (so wie der Kohlenstoff) die Kieselsäure schon bei 1050 ⁰ C. und bildet kieselsaures Kali und Kieselkalium. Die Kieselsäure löst sich im kohlensauren Kali oder kohlensaurem Natron. Kieselsaures Kali und kieselsaures Natron lösen leicht und viel vom Eisenoxydul. Ein aus mehreren Basen zusammengesetztes Silicat, wie kieselsaures Eisenoxydul, kieselsaures Kali und kieselsaures Natron, giebt eine leichtflüssige Schlacke. In dem Heaton'schen Converter setzt man zum Salpeter bis zu 1,20 Proc. des Roheisen-Einsatzes an Quarzsand frei und direct zu. Salpeter besteht aus 46,56 Proc. Kali und 53,44 Proc. Salpetersäure. Den Quarzzusatz muss man dabei als Flussmittel zur Verschlackung des freigewordenen Kali betrachten. Verschlackt man dabei nicht zu viel von Eisenoxydul? — Oder oxydirt die heftige Reaction des Heaton'schen Processes nur allein den Kohlenstoffgehalt? Es ist bei diesem Processe Gelegenheit zur Bildung von kohlensaurem Kali gegeben. Kohlensaures Kali aber, wie kohlensaures Natron lösen sowohl Eisenoxydul, als Eisenoxyd zu leichtflüssigen Verbindungen. Da freier Stickstoff beim Heaton'schen Processe vorhanden ist, der Kohlenstoff nicht fehlt und die Bildung von kohlensaurem Kali nicht unmöglich wird, so kann die Bildung des Cyankaliums das Verbrennen des Eisens compensiren. Die zugesetzte Kieselsäure, sowie das entstandene Eisenoxyd müssen gerade nicht ganz verschlackt, oder das Eisenoxyd für sich auch nicht nothwendig absolut reducirt werden. In Gicht- und Flugstaub findet

man bis zu 40 Proc. Kieselsäure und an 30 Proc. Eisenoxyd, welches beim Bessemern dicht und braun raucht. Da man beim Bessemern im Innern des Ofens an 2750° C. zu erzeugen im Stande ist und eine Silicatschlacke, nur mit 3 Proc. Eisenoxydul, schon bei 1445° C. zu schmelzen im Stande ist, so ist ein Quarzzusatz beim Bessemern, bezüglich der Eisenverschlackung, gewiss gewagt. Doch bei alkalischen Zusätzen (selbst Natron trägt zum Entstehen des Cyankaliums bei) und bei Bildung des Cyankaliums findet sowohl eine Reduction als eine Cementation statt und zwar schon bei 1102° C., also ehe die Schlacken in ihren eigentlichen, richtigen, stark chemisch einwirkenden Fluss und die ganze Ofentemperatur zu ihrer ganzen Höhe gelangt. Denn die 2750° C. entwickeln sich doch nicht in einem und demselben Momente des Beginnens des Bessemerprocesses. Daraus könnte man folgern, dass ein den Bessemerprocess beeinflussender Zusatz an Kiesel (Silicium) oder einer Kieselverbindung, wenn derselbe wirklich zweckmässig wäre, in den ersten Stadien der Manipulation anzuwenden käme. Der cementirende Einfluss der Cyankaliumbildung dürfte, in praktischer Richtung verfolgt, vielleicht die Umgehung des üblichen Spiegeleisen-Zusatzes, wenn auch nicht ganz, so doch theilweise ermöglichen. Denn das Spiegeleisen lässt sich unmöglich auf jene Temperatur bringen, welche im Bessemer-Ofen herrscht, bevor man es im geeigneten Momente der Charge beimengt, und dass Herabstimmungen der Temperatur in diesem Processe nicht zu den Nebensachen zu rechnen sind, möge weiter unten betrachtet werden. Die Temperatur zur Bildung der Silicatschlacken steht im Allgemeinen um 125° C. höher, als ihr eigentlicher Schmelzpunkt.

Bei der ungemein hohen Temperatur des Bessemer-Processes sind selbst Trisilicatschlacken (R Si) sehr leichtflüssig und bedingen deshalb nicht die absolute starke Verschlackung von Eisenoxydul, welches um so entbehrlicher werden kann, wenn man die Trisilicatschlacken mittels Alkalien gehörig aufschliessen kann. Ein hoher Flüssigkeitszustand der Bessemer-Schlacke vermindert den Auswurf. Das Silicium verbrennt beim Bessemern früher, als der Kohlenstoff des Roheisens und leitet so die Vehemenz desselben ein. Kalte Roheisensorten entbehren daher schon ein wichtiges chemisches Moment zur Einleitung eines gelungenen Processes bei concentrirtem Sauerstoffgehalte der gepressten Gebläseluft. Je höher die Temperatur, desto heftiger, entschiedener und sicherer reagiren die Grundstoffe auf einander. Die hohe Temperatur selbst tritt dabei als gewichtiges Agens auf. Je niedriger die Temperatur, desto weniger sind die Grundstoffe im Allgemeinen geneigt, auf einander einzuwirken. Zur Begünstigung der energischen, chemischen Actionen gehört auch das Bieten der grösstmöglichsten Oberfläche (sehr fein vertheilter Zustand), welche bei hoher Temperatur, durch das grösstmöglichste Ausdehnen (weniger Dichtwerden) der Moleküle hergestellt wird. Um die hier erwähnten beiden chemischen Momente auszunützen, müsste man einen Zusatz von Reagentien in der Aufkochperiode wagen, weil da dieser sowohl, als Eisen und Schlacke gehörig durcheinander gemengt würden; weil die ganze Masse in dieser Periode steigt, schäumt (porös) und bis in die kleinsten Moleküle am zugänglichsten wird. Momentane Unterbrechungen des Auf-

kochens (wie man sie nicht selten beobachten kann), durch momentanes Binden von Sauerstoff müssten durch das Einwirken auf den Sauerstoff (durch einen Zusatz) selbst unschädlich und weniger störend gemacht werden. (Den Sauerstoff bindet das Eisen in der Schlacke.) Möchte man durch Zusatz von chemischen Agentien eine Erhöhung der sonst nicht erreichbaren nöthigen Temperatur bezwecken, so giebt es Wichtiges zu berücksichtigen. Weder das Entstehen noch das Verflüchtigen jener chemischen Producte, welche das gewöhnliche Bessemern nicht begleiten (also neu gebildete), dürfen keine namhafte Wärme binden (oder dem entgegenwirken, was sie eigentlich bezwecken sollen). Man müsste in der gefährlichen, turbulenten Aufkochperiode durch ein sehr sicher zu handhabendes Ventil mit dem Winde mehr oder weniger von dem äusserst feinen und gut gemengten Zusatz einzublasen im Stande sein. Wenn man auch durch das Verbrennen von Eisen gegebenen Falls (eventuell) billiger das Hervorbringen der entsprechenden Temperatur zu erzielen im Stande wäre, als durch ein anderes Reagens, so bleibt die wirkliche Anwendung der Eisenverbrennung in bedeutender Menge als Quelle hoher Temperatur, gegenüber einem erforderlichen theureren chemischen Heizmateriale, sehr in Frage zu stellen! Bedeutende Eisenverbrennung lagert sehr fein vertheiltes Eisenoxyd zwischen die Moleküle des Frischeisens, welches selbst bei der besten Bearbeitung nachträglich ohne festen Zusammenhang in feiner Struktur oder kurz bleibt. Die nämlichen Eigenschaften zeigt sehr oft das Stabeisen aus Gaspuddelöfen.

Würde durch den Zusatz Kohlenoxydgas (neben der sonstigen Bildung desselben beim currenten Betriebe, welche man auch gewöhnlich nicht umgehen kann), sich in beträchtlicher Menge entwickeln, so darf man nicht übersehen, dass die Bildung desselben gerade so viel Wärme erzeugt, als das Gas beim Entweichen mitnimmt. Fe_2O_3 und Fe_3O_4 mit Kohle erhitzt, erzeugen, so wie der Wind, Kohlenoxydgas. Durch Zusatz von Kohle ist das Entweichen von Kohlensäure nicht zu erzielen. Bildung von Kohlenwasserstoffgas müsste das Frischen verzögern. Könnte man den chemisch gebundenen Kohlenstoff des Roheisens auf den chemisch gebundenen Sauerstoff der Kieselerde bei 1050^0 C. allein und ungestört einwirken und so Siliciumeisen bilden lassen, so wären unter anderen chemischen Bedingungen und bei einer viel höheren Temperatur ein Abscheiden des Siliciums und ein abermaliges Oxydiren desselben kein Unding (bei Steigerung der Anziehung zum Sauerstoff). Es ist bekannt, dass bei sehr hoher Temperatur der Kohlenstoff Dampfform annimmt; desshalb ist bei der Reduction der Kieselsäure aus der Schlacke keine unmittelbare Berührung derselben mit dem Kohleneisen nothwendig.

Wirkt das Kohlenoxydgas auf Eisenoxyd, so bildet sich die entweichende Kohlensäure (wenn sie keinem flüchtigen Kohlenstoffe begegnen sollte) nicht bloss durch das einfache Aufnehmen des Sauerstoffes durch das Kohlenoxydgas aus dem Eisenoxyde, sondern das reducirte Eisen, als metallisches Eisen selbst, scheidet auch Kohlenstoff aus dem Kohlenoxydgase aus, verbindet sich mit demselben und giebt so gleichfalls Gelegenheit zur Bildung von Kohlensäure. Oder will man es anders erklären, so hat die chemische Verwandtschaft des Kohlenstoffes zum Eisen die Zerlegung des Kohlenoxydgases be-

wirkt. Lässt das fast gleiche chemische Verhalten des Siliciums und des Kohlenstoffes nicht einen entsprechenden Vorgang denken, wenn unter günstigen Verhältnissen Kohleneisen, Kohlenoxydgas und Kieselsäure sich berühren? — Silicium dürfte an die Stelle des Kohlenstoffes in das gekohlte Eisen dadurch aufgenommen werden, dass theils das Kohlenoxydgas von der Kieselsäure den Sauerstoff zur Bildung von Kohlensäure entlehnt, theils der Kohlenstoff des gekohlten Eisens selbst den übrigen Theil der Kieselsäure reducirt. Gekohltes Eisen nimmt im flüssigen Zustande und bei hoher Temperatur mit Kohlenstoff in Berührung denselben unmittelbar auf. Das Gleiche müsste im chemischen Freiwerden des Siliciums geschehen. Die durch einen Zusatz gebildeten chemischen Zersetzungsproducte dürfen den Gebläsewind in seiner Wirksamkeit nicht dadurch abschwächen, dass sie denselben durch Stickstoff und andere Gase mehr und höher verunreinigen, als es beim einfachen natürlichen Bessemern bisher unvermeidlich geworden.

Da der grösste Theil des Siliciums aus dem Roheisen (zu dem Silicium ein grösseres chemisches Moment, als der Kohlenstoff hat) gleich im Anfange des Bessemerprocesses und das früher als der Kohlenstoff des Roheisens selbst verbrennt, so muss unter den obwaltenden Umständen das chemische Moment des Sauerstoffes zum Silicium grösser sein als das chemische Moment des Eisens zum Silicium; es muss aber auch das chemische Moment des Sauerstoffes zum Silicium überwiegender erscheinen, als zum Kohlenstoffe. Es ist ferner vom Anfange bis zu Ende des Processes die Temperatur in stetem Steigen, weshalb Anfangs ein besonderer Grund zu finden wäre, weshalb das chemische Moment des Sauerstoffes gegen jenes des Eisens zum Silicium sinken und die Reduction der Kieselsäure durch Kohlenstoff entstehen, demnach der Sauerstoff zum Kohlenstoffe in ein entgegengesetztes Verhältniss umschlagen könnte. Bei erhöhter Temperatur wirkt der Sauerstoff in der Regel viel stärker, sein chemisches Moment steigt. Die Verbindung des Sauerstoffes mit Silicium bewährt sich sowohl als eine sehr energische, aber auch nicht minder als eine sehr feste. Kieselsäure kann schon bei 1050 ^{0} C. (am allerwahrscheinlichsten aber bei einer noch höheren Temperatur) durch Kohlenstoff bei gleichzeitiger Gegenwart von Eisen oder Chlor reducirt werden.

Der Umstand, dass Eisenoxyd bei hoher Temperatur schmilzt, dass es dabei die Kieselsäure in den Schlacken ersetzen kann, ferner, dass 3 Atome Thonerde (aus dem feuerfesten Materiale des Bessemerofens) in den Schlacken 2 Atome Kieselsäure ersetzen können, begründen noch zu wenig das Fällen der Kieselsäure aus den Schlacken, wenn nicht ein bestimmter (noch unbekannter) Temperaturgrad und besondere Verhältnisse die chemische Verbindung des Siliciums mit dem Kohleneisen (Stahl) bedingen sollten. Kalium und Silicium müssen erhitzt werden, wenn sie sich direct verbinden sollen; dabei findet aber keine Feuererscheinung statt. Die Verbindung des Siliciums mit Kalium findet man aber an kein bestimmtes Verhältniss gebunden. Die Verbindung beider ist auch nicht ausgesprochen fest. Kieselkalium löst sich in Wasser zu kieselsaurem Kali unter Entwickelung von Wasserstoff. (Im Hüttenwesen verwendet man statt Si immer nur kieselsaure Verbindungen.) Die Kieselsäure verbindet sich mit dem Kali in mehreren bestimmten Ver-

hältnissen, welche sich im Wasser lösen. Obwohl eine Lösung von kieselsaurem Kali durch die Kohlensäure zerlegt wird, so zerlegt doch schon bei 800 ° C. das Silicium die Kohlensäure des kohlensauren Kali, um sich mit letzterem zu verbinden. Eine Zersetzung des kieselsauren Kali durch Aufnahme von Kohlensäure, welche beim Bessemerprocesse gegeben ist, ist einstweilen noch in Frage zu stellen. Kieselsaures Kali beim Bessemern zugesetzt, müsste vor Allem auf den Leichtfluss der Schlacke einwirken. Doch ist dabei das Ausfällen des verschlackten Eisens anzunehmen. Es ist noch nicht nachgewiesen, dass die Tendenz der Cyankaliumbildung eine Trennung der Kieselsäure vom Alkali und eine Verbindung des Kali mit Kohlensäure veranlassen könnte, wenn man kieselsaures Kali beim Bessemern versuchen wollte. Der Zusatz einer nicht an Sauerstoff gebundenen Siliciumverbindung würde in den Stadien der Unterbrechungen der Aufkochperiode (durch das momentane Binden des Sauerstoffs in der Schlacke) kräftige Temperaturerhöhung hervorbringen. Wenn entweder die Zersetzung des kieselsauren Kali oder seine Reduction durch Kohlenstoff (beim Bessemern) erwiesen wäre, so könnte man sich in der Aufkochperiode (wenn nicht schon in der Schlackenbildungsperiode) die Einwirkung des chemisch gebundenen Kohlenstoffes im Roheisen auf den chemisch gebundenen Sauerstoff der Kieselsäure (wenn der rapide Process dazu überhaupt Muse liesse) wirksam denken, und das gebildete (eventuelle) Siliciumeisen müsste in den letzten Stadien des Processes (in der Frischperiode) das Silicium eher als den letzten Antheil an Kohlenstoff verlieren. Kohlensaures Kali beim Bessemern angewendet, gäbe auch nur einen Leichtfluss ab. Schon bei 800 ° C. ist das Eisenoxyd im Stande, die Kohlensäure aus dem kohlensauren Kali auszutreiben und sich in dem Alkali zu lösen. Ein Gewichtstheil Eisenoxydul löst sich in 6 Gewichtstheilen kohlensaurem Kali. Das Chlor geht mit allen Körpern, mit Ausnahme des Fluors, mit grosser Leichtigkeit Verbindungen ein, und dies meist direct und bei gewöhnlicher Temperatur. Am häufigsten sind die chemischen Verbindungen des Chlors mit lebhaften Feuererscheinungen und Wärmeentwickelungen verbunden; die Körper verbrennen im Chlor, wie im Sauerstoffe. Oft wirkt das Chlor kräftiger wie der Sauerstoff, welcher zur chemischen Action Temperaturerhöhung bedingt. Das chemische Moment des Chlors ist unter gewissen Umständen so gross, dass es selbst den Sauerstoff auszutreiben vermag, wozu manchmal eine Temperaturerhöhung nothwendig ist. Bei der Steigerung der Temperatur kann aber auch das Umgekehrte oft Platz greifen. Das Chlor beim Bessemern in Anwendung, müsste nach der Ordnung der electrochemischen Reihe (der es, gleich dem Sauerstoffe, entspricht) bei seinem Freiwerden sich mit Kalium, Kohlenstoff, Kiesel (Kieselsäure), Eisen, Mangan, Phosphor und Schwefel in dieser Reihe, aber abnehmend, verbinden. Direct verbindet sich das Chlor mit dem Kohlenstoffe nicht. Die chemische Verwandtschaft des Chlors zum Kohlenstoffe fällt mit der Steigerung der Temperatur; deshalb kann der Antheil an freiem Chlor für den Kohlenstoff hier unberücksichtigt bleiben. Silicium in Chlorgas erhitzt, verbrennt unter bedeutender Temperaturentwickelung zu Chlorkiesel, einer der Kieselsäure ähnlichen Ver-
ng. Chlorkiesel ist auch leicht zu bilden, wenn man Kohle mit Kiesel-

säure erhitzt und Chlorgas darüber leitet, wobei eine einfache Substitution des Sauerstoffes durch Chlor erfolgt. Bei Gegenwart des freien Chlors und bei Gegenwart des gekohlten Eisens bleibt demnach die Anwendbarkeit des kieselsauren Kali als Zusatz beim Bessemern anscheinend möglich; denn das chemische Moment des Chlors zum Kalium ist sehr bedeutend und bei sehr hoher Temperatur reducirt die Kohle das Kali ebenfalls, wie die Kieselsäure. Durch die Verbindung des Chlors mit Silicium entwickelt man eine bedeutende Temperatur, die aber viel höher ist, als jene, mit welcher der Chlorkiesel sich verflüchtiget, wenn nicht zuvor seine Zersetzung stattfinden kann. Da in dem Zusatze 12 Proc. Wasser waren, so könnte der Chlorkiesel Chlorwasserstoffsäure und Kieselsäure bilden. Eisenchlorid sublimirt schon bei 100 ° C. unverändert; doch mit der starken Gebläseluft in Berührung (weil die Chlorverbindung eben schon zu den minder festen der electrochemischen Reihe gehört) müsste, besonders bei Temperaturzunahme, der stark gepresste Sauerstoff das Chlor austreiben. Auch Wasserstoff würde es zersetzen. Die 12 Proc. mitgebrachten chemisch gebundenen Wassers, wenn sie nicht durch Siliciumchlorid zersetzt würden, gäben bei vorhandenem Kohlenstoffe in der hohen Temperatur 56,52 Proc. Wasserstoff, 28,71 Proc. Kohlenoxydgas und 14,77 Proc. Kohlensäure auf Kosten des zu entkohlenden Frischgutes. Würde sich Chlorwasserstoff gebildet haben, so kann das Frischgut davon den Wasserstoff abscheiden, Eisenchlorid und Kohlenwasserstoff bilden; letzteres reducirt das oxydirte Eisen und hindert auch das Frischen nicht. Manganchlorür gäbe auch Hitze; es würde sich verflüchtigen. (Phosphor und Schwefel mit Chlor in Verbindung werden später betrachtet,) Durch den besprochenen Zusatz von kieselsaurem Kali mit Chlor brächte man in der Kieselsäure allein 51,96 Proc., hiermit sammt dem Kali eine beträchtliche Menge Sauerstoff ins Frischen.

Zur Temperaturerhöhung müssten beitragen:

1) Die Verbindung des Chlors mit Kalium, minus der mitgenommenen Temperatur durch das sich verflüchtigende Chlorid; 2) die Bildung von Chlorkiesel. Dem kann sich die Oxydation des Siliciums und die Hydrochlorgasbildung anreihen, resp. würde Wasserstoffgas zur Verbrennung frei werden; 3) die Eisenchloridbildung. Der Zusatz von Bleiglätte, als Heizmaterial, ist bekannt.

B. Schwefel- und Phosphorgehalt. Man weiss, dass beim Bessemern gewöhnlich Schwefel und Phosphor nicht ausgeschieden werden. Der Phosphorgehalt macht den Stahl spröde, empfindlich gegen Stösse und Schläge. Mangan bindet den Schwefel als Mangansulfuret in der Schlacke. Phosphor verbindet sich nur auf indirectem Wege mit Wasserstoff zu einem Gase, das schon bei 149 ° C. verbrennt. Phosphor verbrennt schon bei gewöhnlicher Temperatur bei wenig freiem Chlor (wie in unserem obigen Falle) in demselben zu Chlorür mit bedeutender Wärmeentwickelung. Eisen verbrennt darin zu Phosphoreisen und Eisenchlorür. Das Phosphoreisen geht in hoher Temperatur und beim Gebläsewinde in phosphorsaures Eisenoxyd über, welches sich verschlackt. Schwefelhaltiger Stahl ist spröde und rothbrüchig; phosphorhaltiger zeigt ein grobes Korn. Zum Rothbruche reichen 0,005 Proc.

an Schwefelgehalt hin; mit 0,005 Proc. Phosphor ist der Stahl spröde; das Futter des Bessemerofens wird bei solchem Stahle stark angegriffen. Der Schwefel ist durch Oxydation zu entfernen. Zum Wasserstoffe hat der Schwefel keine starke Affinität. Bei kräftig wirkendem Winde und bei Gegenwart von Natrium kann man beim Bessemern den Phosphor als phosphorsaures Natron in die Schlacke führen, wenn er eventuell nicht als Phosphoreisen verschlackt werden könnte. Der Schwefel verbindet sich mit Chlor bei gewöhnlicher Temperatur ohne Feuererscheinung zu Schwefelchlorür, welches flüchtig ist. Kalte Roheisensorten, wenn sie weiss sind, enthalten leicht Schwefel und Phosphor. Spiegeleisen, welches zu seiner Bildung einer etwas höheren Temperatur bedarf, als das weisse Eisen, führt schon weniger Schwefel und Phosphor. Ein bei hoher Temperatur erzeugtes graues, heisses Roheisen hält noch weniger Schwefel, der Phosphor aber kann im Roheisen zunehmen. Der Stahl kann selbst mehr Schwefel als das dazu verwendete Roheisen enthalten, wenn das feuerfeste Ofenmaterial schwefelhaltig ist. Die Verbindung des Natriums mit Sauerstoff ist nicht besonders fest, weil der Kohlenstoff das Natron (obwohl beide in der electrochemischen Reihe näher, als Sauerstoff mit Natrium stehen) leicht reducirt. Aus diesem Grunde ist auch bei Freiwerden von Schwefel und Natrium (die in der electrochemischen Reihe noch weiter entfernt sind), selbst bei gepresster Luft die Verbindung möglich; vom Phosphor gilt das Gleiche. Kohlensaures Natron mit Schwefel erhitzt, giebt Natron-Schwefelleber. Einfach Schwefelnatrium erhält man durch directes Erhitzen von Natrium mit Schwefel oder indem man schwefelsaures Natron mit Kohle reducirt. Es verflüchtiget sich bei 1100 ° C.

Wenn auch vorstehende Studien unter Kapitel A. nur die bisher noch nicht überwundenen Schwierigkeiten bei der Erzeugung einer zum Bessemern erforderlichen hohen Temperatur verfolgt und eben nur deshalb verfolgt, um Späteres möglichst evidenter zu machen; so kann doch mit gleicher Tendenz auch das vorstehende Kapitel, im Verlaufe des beabsichtigten Studiums, an jenes von A. consequent anbinden. Der beabsichtigte Zusatz von Chlor kann nur als Kochsalz gemeint sein. Es verflüchtiget sich bei 1300 ° C. und besonders beim Luftzuge. (In der Aufkochperiode dürfte ein einfaches Durchblasen von Kochsalz nicht ganz ausgemacht sein, wenn man mit dem Beigeben des ganzen Zusatzes eben nur gehörig vorsichtig ist.) Mit dem Zusatze von kieselsaurem Kali brächte man gewiss so viel Sauerstoff mit in das Frischen (durch das Oxydiren des im Frischgute enthaltenen Kohlenstoffes), dass man, ohne den gewöhnlichen Gang des Bessemerprocesses zu beirren, auch andererseits den Gebläsewind zur Einwirkung auf das Chlornatrium in Anspruch nehmen dürfte. Freier Sauerstoff (bei der hohen Temperatur, bei hoher Pressung) treibt aus dem Chlornatrium das Chlor aus und bildet Natron, welches sich nicht leicht verflüchtiget. Schwefel und Phosphor sind gegen Natrium bedeutend positiver, als gegen das Eisen (aber auch ihre Oxyde). Würde man den Schwefel nicht als Schwefelchlorür entfernen, so müsste sich einfach Schwefelnatrium bilden und verflüchtigen (schon bei 1100 °C.). Bei der hohen Temperatur aber und bei der Berührung mit gepresstem Winde, t eine Oxydation des Schwefelnatriums (besonders wenn das Verflüchtigen

cht, wird mitgetheilt, dass derselbe nach Riley über 10 Proc. Wolfram alte und dass die von Kick (in Prag) mit ihm angestellten Versuche nicht tig ausgefallen seien. Jetzt nun liegt eine von Heeren[2]) vorgenom- Untersuchung des Mushetstahls vor, durch welche der Wolframgehalt des eren bestätigt wird. Die merkwürdigen Eigenschaften des Mushet'schen ialstahles, sagt Heeren, welcher seiner Härte und Zähigkeit wegen in er Zeit sich so grossen Ruf erworben hat, machten eine chemische rsuchung wünschenswerth, zu welcher ein von dem Maschinenfabrikanten venagel in Hannover übergebenes Stück verwendet wurde. Abgesehen dem Kohlengehalt und etwaigen anderen in kleiner Menge vielleicht vor- lenen Nebenbestandtheilen, fanden sich bei der Analyse 8,3 Proc. fram und 1,73 Proc. Mangan. Es handelte sich hierbei nicht so- um eine vollständige Analyse, als vielmehr nur um Constatirung des n vermutheten Wolframgehaltes. Der von Mushet seinem Stahle er- te geheimnissvolle Name soll wohl dem Zwecke dienen, etwas ganz Neues deuten und die schon etwas verbrauchte Bezeichnung „Wolframstahl" zu ehen. Möglich auch, dass der nicht unbedeutende Mangangehalt als ntlicher Bestandtheil eine Rolle spielt, wie man ja längst beim Stahl- ielzen einem Manganzusatz günstige Einwirkung auf die Qualität des les beimisst. Die von Mushet gegründete Fabrik ist an den jetzigen tzer Samuel Osborne übergegangen, dessen Clyde Steel & Iron Works heffield diesen Stahl in Menge liefern, aber schon für mehrere Jahre mit rägen überhäuft sein sollen, so dass es schwer fällt, sich selbigen zu ver- ffen. Wolframstahl liefern auch andere Fabriken, so die von Robert land zu Gifford bei Plymouth, ferner Wund u. Co. zu Buckau bei deburg, u. A. Auch das Stahlwerk zu Uslar am Solling, welches sich

Härte besitzt, dass er selbst von einer guten englischen Feile nicht angegriffen wird, dass er aber, wenn man ihn auf gewöhnliche Weise zu härten versucht, weit entfernt, an Härte zu gewinnen, weicher wird, sodass ihn nun die Feile ganz gut angreift. Darf er also schon aus diesem Grunde nicht gehärtet werden, so ist das Härten bei ihm noch um so weniger zulässig, als er dabei jederzeit vielfache Risse bekommt. Glühend lässt er sich vortrefflich schmieden, muss aber auch hierbei vollständig die bezweckte Form erhalten, weil nach dem Erkalten mit der Feile nichts mehr zu machen ist, höchstens noch durch Schleifen nachgeholfen werden kann. Werkzeuge von Specialstahl, namentlich zu Hobelmaschinen, Drehstählen und ähnlichen auf Eisen, auch auf die harte Kruste gegossene Stücke angewendete Instrumente behalten in wunderbarer Weise ihre Schärfe [1]). Als Beleg führt Heeren eine Mittheilung des Maschinenfabrikanten Knövenagel an, wonach beim Hobeln einer Gussplatte, auf deren harter Oberfläche gewöhnlicher Stahl nach einmaligem Hingange vollständig stumpf geworden war, der Specialstahl selbst nach vielen Touren kaum merklich an Schärfe verloren hatte. Der Specialstahl besitzt also (ungehärtet) völlig die Härte von glashartem gutem Stahl, dabei aber eine Zähigkeit, dass er zu allen Arten schneidender Instrumente Verwendung finden kann.

Kick [2]) (in Prag) ist in Bezug auf Mushet's Specialstahl anderer Meinung wie Heeren. Allerdings, sagt er, stützt sich Heeren nicht auf eigene Beobachtung, sondern sein Gewährsmann ist der Maschinenfabrikant Knövenagel, doch dadurch gewönne der Ausspruch „Werkzeuge von Specialstahl, namentlich zu Hobelmaschinen, Drehstähle und ähnliche auf Eisen, namentlich auf die harte Kruste gegossener Stücke angewendete Instrumente, behalten in wunderbarer Weise ihre Schärfe" nur an Glaubwürdigkeit, da dies zu entscheiden eben Sache der Praxis ist. Bei den in Gegenwart des Verf.'s in der Maschinenfabrik Ringhoffer in Prag durchgeführten Versuchen wurde aber ein gegentheiliges Resultat erhalten. Der mit aller Vorsicht behandelte Stahl zeigte sich beim Schmieden stellenweise unganz (ein Stück zeigte einen fast 2" langen Riss); der aus Mushetstahl geschmiedete Meissel hielt die Schläge bei der Verwendung nicht aus, sondern splitterte; das Messer, welches für eine Hobelmaschine geschmiedet wurde, auf welcher gerade Gussstahlschienen für Weichen behobelt wurden, hielt die Schneide weit schlechter als das sonst verwendete Gussstahlmesser von ganz gleicher Form. Woher diese verschiedenen Resultate? — Wenn die von Knövenagel ausgeführten Versuche bei nöthiger Wahrung vor Täuschung durchgeführt wurden, so können nach Kick's Ansicht nur zwei Ursachen so sehr abweichende Ergebnisse liefern. Entweder liegt die Ursache des verschiedenen Resultates in abweichender Behandlung des Stahles beim Schmieden, oder in ungleicher Qualität. Da aber bei den Prager Versuchen nur ganz dunkle Rothglühhitze gegeben wurde, wie es Mushet

1) Prof. Kick in Prag erhielt durchaus entgegengesetzte Resultate.
2) Kick, Techn. Blätter 1872 IV p. 122; Deutsche Industriezeit. 1872 p. 346.

chreibt (diese Vorschrift wird auch in Hannover beobachtet worden sein), da sich ferner nicht annehmen lässt, dass der Fehler bei den Prager uchen in der Schmiedekohle liegt, da dieselbe Kohle für allen andern gstahl benutzt wird, so dürfte letztere Ursache die wahrscheinliche sein. für spricht die Differenz in der Analyse Heeren's und der in Prag hgeführten. Heeren giebt an, 8,3 Proc. Wolfram und 1,73 Proc. gan gefunden zu haben. Hingegen wurden bei den Analysen, welche Laboratorium von Gintl in Prag von diesem und dem Assistenten Ja-rsky durchgeführt wurden, nachstehende, von Heeren's Angabe nicht esentlich abweichende Resultate erhalten:

	Analyse.					
	Janowsky's		Gintl's		im Mittel	
1 (gewichtsanalytisch bestimmt)	87,518		—		87,518	
gan	2,575		2,480		2,527	
fram	8,813		8,741		8,777	
ium (aus der unlöslichen Kiesel-ure)	0,519	0,760	0,498	0,759	0,508	0,759
ium (aus der löslichen Kiesel-ure)	0,241		0,261		0,251	
phor	Spur		0,009		0,009	
efel	Spur		0,018		0,018	
enstoff	0,424		0,386		0,405	
1	Spur		unbestimmbar		—	
	100,090		—		100,013	

Gintl bemerkte zu dem Resultate, dass die Differenz + 0,013 ihre ärung darin findet, dass die scharfe Bestimmung des Wolfram unter den benen Verhältnissen nicht thunlich war und die Menge desselben höchst rscheinlich etwas zu hoch gefunden sein dürfte. Die Analysen bestä- übrigens, dass man es mit dem längst bekannten Wolframstahl zu thun von dessen vorzüglichen Eigenschaften bei seinem Bekanntwerden auch gesprochen wurde und der sich doch seiner zu grossen Sprödigkeit wegen e bleibende Beliebtheit errang.

W. Mrázek[1]) stellte Untersuchungen an über Silicium und ngan im Stahl und Stabeisen mit besonderer Rücksicht auf die weissbarkeit des Stahles. Durch für die Theorie und Praxis gleich wich- umfangreiche Untersuchungen werden irrige Ansichten widerlegt, welche die Wirkung von Silicium und Mangan auf Eisen und Stahl herrschend , und nachgewiesen, wie die Eigenschaften dieser Produkte namentlich h die relativen Mengen vorhandenen Kohlenstoffes, Siliciums und Man- alterirt werden. Im Allgemeinen wirkt in gewissen Grenzen Kohlen- stärker als Silicium auf Rothbruch, und wenn Mangan hinzutritt, kann Kohlengehalt ohne merkliche Beeinträchtigung der Rothwarmfestigkeit

1) W. Mrázek, Chem. Centralbl. 1872 p. 360.

in gleichem, ja selbst in grösserem Verhältniss innerhalb gewisser Grenzen zunehmen, als der Siliciumgehalt abnimmt. Die Schädlichkeit eines grösseren Kiesel- und Kohlengehaltes äussert sich in der Weissglühhitze stärker, als in der Rothwärme und es ist der Nutzen eines grösseren Mangangehaltes weit deutlicher und stärker in der Weissgluth, als in der Rothgluth, Silicium und Kohlenstoff können im Stahl vicariiren. Da beide in minder grossem chemischen und physikalischen Gegensatz zu Eisen stehen, so steht auch das Eisencarburet und Eisensilicid in einem geringeren Gegensatze, als das Eisenphosphoret und Eisensulphuret zu dem im Stahl und Stabeisen damit innigst gemengten freien Eisen, in Folge dessen die eigenthümlichen Eigenschaften des letzteren durch die Beimengung von Kohle- und Kieseleisen im Allgemeinen eine geringere Veränderung erleiden, als durch eine gleich grosse Beimengung von Schwefel- und Phosphoreisen. Bezüglich seiner Wirkung auf Eisen steht Phosphor näher zu Silicium als zu Schwefel, unter Anderem wegen grosser Analogie des kohlefreien, aber stark phosphorhaltigen Eisens mit kohlefreiem, stark siliciumhaltigem Eisen in Bezug auf Krystallisation, Kalt und Heissfestigkeit. Auch scheint der Phosphor die Eigenschaft des Siliciums nachzuahmen, durch seinen Hinzutritt zu bereits an Kohlenstoff reichem Stahl sehr schädlich zu wirken. Heissfest und schweissbar in Kohle und Eisen ist nur das chemisch nicht gebundene freie Eisen und je grösser das geometrische Verhältniss des letzteren zu der Summe des heissspröden und unschweissbaren Kiesel- und Kohlenstoffeisens ist, desto grösser ist die Heissfestigkeit und Schweissbarkeit des Ganzen. Dass Kohlenstoff auf die Heissfestigkeit und Schweissbarkeit des Stahles viel schädlicher wirkt, als Silicium, hat seinen Grund in dem kleineren Aequivalentgewichte des ersteren und einer grösseren chemischen Sättigungs-Capacität für Eisen seitens des Kohlenstoffes, als seitens des Siliciums. Der günstige Einfluss des Mangans dürfte darin liegen, dass dasselbe bei seiner grossen Verwandtschaft zum Silicium, grösser als zum Kohlenstoff, dem Siliciumeisen Silicium entzieht, wodurch das Verhältniss der heissfesten und schweissbaren freien Eisenmasse zur Summe der gegentheilig beschaffenen Kiesel- und Kohlenstoffverbindungen in Ueberschuss kommt. Das an die Stelle des Kieseleisens tretende Kieselmangan dürfte der Heissfestigkeit des Ganzen nicht so stark schaden, als ersteres, weil der Schmelzpunkt des Kieselmangans höher liegt, als der des Kieseleisens. (Mangan macht das Roheisen weniger dünnflüssig.) Ferner liegt ein Grund für die Vortheilhaftigkeit des Mangans noch in den für die Festigkeit des Kieselkohlenstahles in allen Temperaturen günstigeren Verhältnissen der Krystallisation und Mengung mit dem freien Eisen abseiten des Kieselmangans, als des Kieseleisens. — Aus diesen wenigen Bruchstücken lässt sich die Gediegenheit des Inhaltes der Abhandlung zur Genüge erkennen, welche auf ein noch wenig bearbeitetes Feld führt.

J. Birch[1]) (Newton Heath) liess sich (für England) ein Verfahren der „Stahlbereitung" patentiren. Bekanntlich wird der für Stahl bestimmte Metallblock nach dem Gusse kühlen gelassen und dann wieder er-

1) J. Birch, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 163.

itzt, bevor man ihn hämmert oder rollt. Man hat wohl versucht den Block irect aus den Convertirungsöfen in Arbeit zu nehmen, allein es fand sich, ass das Aeussere des Blockes zu kalt, das Innere noch zu heiss war. Um m eine gleichförmige Abkühlung zu bewerkstelligen, wird, nach der gegenärtigen Specifikation, das Metall nach dem Gusse in ein Gehäuse aus einem hlechten Wärmeleiter, wie Thon, Bimsstein, Graphit u. s. w. gebracht und arin gehalten, bis seine Temperatur auf den für die weitere Verarbeitung eeigneten Grad hinabgegangen ist.

Ansell[1]) will Eisen in Stahl dadurch überführen, dass es auch eschmolzenes Roheisen zweifach schwefelsauren Natron einwirken lässt.

C. W. Siemens[2]) liess sich (für England) ein Verfahren der Dartellung von Gusstahl patentiren. Das nach einem, in einem frühern atente beschriebenen Verfahren reducirte Eisen wird mit gewöhnlichem usseisen so zusammengeschmolzen, dass letzteres das erstere umhüllt. Die gewonnenen Klumpen werden in geeigneten Oefen, deren Boden mit inem, weissen Kieselsande oder mit reiner Thonerde bedeckt ist, umgehmolzen und mit 1—3 Zehntel Proc. Mangan versetzt, um das resultirende laterial schmiedbar zu machen. T. C. Hinde[3]) liess sich (für England) ein 'erfahren der Eisen und Stahlfabrikation patentiren. Das Wesentche dieses Verfahrens ist das Einführen von hoch erhitzten, reducirenden asen in die Schmelz- und bezüglichen Puddlingsräume. Handelt es sich m die Darstellung von Stahl, so soll nur solches Roheisen verwendet weren, das von schwefel- und phosphorfreien Erzen stammt. Behufs Gewinnung einen Schmiedeeisens werden stickstoffhaltige Materien gemengt mit Alalien in die Reduktionskammern eingeführt um Cyanverbindungen zu erugen.

J. B. Galloway[4]) liess sich (für England) ein Verfahren der Farikation des Stahls aus Eisenabfällen patentiren. Eisenile, -Späne und dergl. werden mit Zinn, Zink und andern Flussmitteln geengt, geschmolzen. Das Feuermaterial ist Kohlenstaub mit Petroleum zu iegeln geknetet. J. H. Johnson[5]) liess sich (für England) ein Verfahren er Eisen- und Stahlbereitung patentiren. Die verbesserte Meiode besteht im Zusetzen von Silicium, zu welchem Zwecke ein in Pensylanien vorkommendes siliciumhaltiges Magneteisenerz verwendet wird. Ein nderer Theil der Patent-Specifikation beschreibt die Wiederaufarbeitung lten BessemerStahles unter Zusatz titanhaltiger Eisenerze.

L. Smith[6]) beschreibt den Bessemerprocess in Vereinigten

---

1) Ansell, Génie industriel 1871 XL p. 213; Chem. Centralbl. 1871 p. 12.
2) C. W. Siemens, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 890.
3) T. C. Hinde, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 811.
4) G. B. Galloway, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 . 162.
5) J. H. Johnson, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 894.
6) L. Smith, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1872 p. 297 u. 303.

Staaten. Eine Beschreibung des Etablissements von F. Krupp[1]) in Essen und eine Schilderung des Bessemerns auf der Marienhütte[2]) bei Zwickau bringt der „Berggeist."

Silber.

H. Wedding[3]) hat seine Mittheilungen über die Entsilberung des Werkbleies durch Zink[4]) fortgesetzt. Die Entsilberungsprocesse, welche früher beschrieben wurden, haben auf den fiskalischen Hütten zu Lautenthal und Friedrichshütte zwar im Einzelnen mancherlei Vervollkommnungen erhalten, sind aber im Allgemeinen unverändert geblieben. Nur hinsichtlich der Zugutemachung des silberreichen Zinkschaumes ist man noch nicht zum Abschluss gelangt. Die weitere Verarbeitung dieses Zwischenproduktes ist zwar nach der früher angegebenen Methode mit Wasserdampf, ohne dass sich practische Schwierigkeiten in den Weg legten, zu Lauenthal ausgeführt worden; auch hat sich dort sehr bald mit hinreichender Sicherheit herausgestellt, dass die Anwendung von Wasserdampf und das Eintränken des erhaltenen Zinkstaubes dem Verschmelzen des Zinkschaumes im Schachtofen vorzuziehen sei; aber man konnte sich doch nicht dem Einwurfe verschliessen, dass das Eintränken keineswegs den Ansprüchen genügte, welche man an einen rationellen Hüttenprocess stellen muss, da dabei eine nicht unbedeutende Menge silberreicher Zwischenprodukte erzeugt, und das durch die vorhergehenden Processe concentrirte Silber von Neuem dilatirt wird. Zudem misslang die Verhüttung des Zinkschaumes in dieser Art zu Friedrichshütte vollständig, und zwar, soweit die zahlreichen, im Laboratorium der Bergakademie zu Berlin in dieser Richtung angestellten Analysen schliessen lassen, nur in Folge der Reinheit des dortigen Zinkschaumes von Kupfer und Antimon, wodurch bei der Einwirkung des Wasserdampfes die Oxydation des Bleies zu sehr begünstigt zu werden scheint. Als in Friedrichshütte eine Reihe von Versuchen vorgenommen wurde, um festzustellen, in welchem Theile des Processes das Misslingen begründet sei, zeigte sich, dass das Eintränken ohne Schwierigkeit von statten ging, dass daher die Ursache des Fehlschlagens beim Oxydiren des Zinkschaumes vermittelst Wasserdampfes zu suchen sei. Man stellte ferner fest, dass das ungünstige Resultat sich nicht änderte, mochte man einen bleireichen oder einen bleiarmen Zinkschaum verwenden. Setzte man während der Einwirkung des Wasserdampfes Kochsalz zu der Masse, so gelang der Process zwar in der Art, dass man treibwürdiges Reichblei und eine auf circa $^1/_3$ reducirte Masse

---

1) Berggeist 1872 p. 103 (Polyt. Centralbl. 1872 p. 720; Chem. Centralbl. 1872 p. 447).

2) Berggeist 1872 Nr. 2 p. 7 (Polyt. Centralbl. 1872 p. 824; Chem. Centralbl. 1872 p. 304).

3) H. Wedding, Zeitschrift für das Berg-, Hütten- u. Salinenwesen in dem Staate 1871 p. 159—171; Polyt. Centralbl. 1872 p. 240.

4) Jahresbericht 1871 p. 97.

mes zu verbessern. Man begann damit, in einer ganz anderen Rich- zu operiren, nämlich zu versuchen, durch Tiegelschmelzerei direct aus ausgesaigerten Zinkschaum Reichblei darzustellen. Versuche im Kleinen, ie in unserer Quelle beschrieben sind, zeigten nämlich, dass dieser Weg hrbar ist. Die Versuche im Grossen entsprachen aber anfänglich den rtungen nicht. Die gusseisernen Tiegel, welche man bei den ersten en zu Friedrichshütte benutzte, vertrugen den Process nicht, sondern en das Blei durchgehen, sobald die Temperatur anhaltend hoch ge- igert wurde, offenbar, weil sich zu wenig flüssiges Blei auf dem Boden ielte, um den Tiegel vor dem Verbrennen zu schützen. Auch aus den ler Altenauer Hütte angestellten Versuchen, hinsichtlich deren wir eben- auf unsere Quelle verweisen, ergab sich, dass bei Benutzung guss- ier Tiegel die Hitze niemals auf hinreichend lange Zeit in entsprechen- Höhe gehalten werden konnte, ohne die Tiegel zu zerstören, obwohl man eines sehr gut construirten Tiegelflammofens bediente. Die in Altenau eführten Versuche mit Graphittiegeln, bei denen auf Condensation des Dampfes und continuirlichen Betrieb Rücksicht genommen wurde, waren Ende des Jahres noch nicht abgeschlossen; die Resultate der Vorver- waren indessen auch nicht befriedigend. Obwohl die Anwendung der hittiegel sich bewährte, bewiesen doch schon die Vorversuche, dass es derlich sei, die beiden Operationen des Aussaigerns von Reichblei und Reduktion von Zink zu trennen. Dies geschah denn auch zu Friedrichs- , wo man wegen der leichteren Beschaffung von Schmiedeeisenwaaren zu Benutzung von schmiedeeisernen Tiegeln übergegangen war. Die Tiegel n 2,6 Centim. starke Wandungen, waren von cylindrischer Form, Centim. im Durchmesser und 52 Centim. hoch. Sie hielten gegen Schmelzungen aus. Graphit-Gussstahl-Schmelztiegel, welche ebenfalls

Nach etwa einstündiger Einwirkung der Hitze war die eingesetzte Masse stets an den Wänden des Tiegels stark rothwarm, und man konnte mit einem Spiesse bequem bis auf den Boden gelangen. Die Ansammlung des Reichbleies auf dem Boden konnte durch Rühren beschleunigt werden. Zinkdämpfe entwickelten sich für gewöhnlich in geringem Masse, stärker beim Durchrühren der Masse. Am Schlusse der Operation war das Volumen der Masse um den vierten Theil vermindert. Bleidämpfe entwichen nur in äusserst geringer Menge. Die Versuche ergaben nachstehende Resultate.

Nummer des Versuches	Einsatz			Zeitdauer	Ausgebracht			
					Reichblei		Rückstände	
	Zinkschaum	Kohle	Salz			mit Silber		mit Blei
	Kilogramm			Stunden	Kilogr.	Proc.	Kilogr.	Kilogr.
1	50	3	2,5	$2^1/_2$	28,5	1,185	25,8	10,3
2	50	3	2,5	3	29,6	1,403	25,1	9,4
3	50	3	2,6	$2^1/_2$	32,5	1,840	22,5	6,7
4	50	2,5	2,5	2	29,1	1,494	25,2	9,8
5	50	2,5	2,5	2	28,1	2,640	26,1	12,8
6	50	2,5	2,5	$2^1/_4$	30,3	3,196	23,7	8,9
7	50	2,5	2,5	$2^3/_4$	29,0	2,333	25,5	10,0
8	50	2,5	5	$2^1/_2$	30,7	2,417	24,9	9,7
				Im Durchschnitt	29,7	2,063	24,8	—

Bei Versuch 1 und 2 wurde Holzkohlenlösche, bei den übrigen Versuchen Kokslösche benutzt.

Aus diesen Versuchen ergab sich erstens die Brauchbarkeit schmiedeeiserner Tiegel zu diesem Processe, ferner, dass acht Tiegel ungefähr dasselbe leisteten wie ein Schachtofen, dass ungefähr 59 Proc. treibfähiges Reichblei gewonnen wurden, d. h. 75 Proc. des Bleigehaltes, und dass ein nennenswerther Verlust durch Verdampfung nicht stattfand. Immerhin blieb noch eine nicht unbedeutende Menge von zinkischen Rückständen, welche 25 Proc. des gesammten Bleies sammt einer grossen Menge Silber einschlossen. Da nun von dem Eintränken des allerdings sehr verminderten Rückstandes auch jetzt noch kein günstiges Resultat zu erwarten war, so lag es nahe, den schon längst, wenn auch bisher ohne Erfolg betretenen Weg wieder aufzunehmen, die Verwerthung der Rückstände mit einer Wiedergewinnung des Zinks zu verbinden. Ein Versuch versprach günstige Resultate. Es wurden 25 Kilogr. Rückstände, mit einem grossen Ueberschuss von Kokslösche gemengt, in einen vorgewärmten Gussstahlschmelztiegel eingetragen, in dessen Deckel ein lutirtes Rohr eingesetzt worden war. Der Tiegel wurde nun bis zur Weissgluth erhitzt. Bald begann Zink überzudestilliren. Der Process wurde sieben Stunden lang fortgesetzt und dann unterbrochen. Das gewonnene Zink ergab bei der Analyse einen Gehalt von 1,25 Proc. Blei, 0,03 Proc. Cadmium, 0,19 Proc. Kohle und Unreinigkeiten, sowie 0,00012 Proc. Silber, also eine vollständig zu vernachlässigende Menge. Das bei der Destillation gebildete Zinkoxyd war beinahe frei von Blei und Silber. Bei der Entleerung des Tiegels fand sich metallisches Blei mit

4 Proc. Silber. Nunmehr wurde der Versuch im Grossen zu Königshütte in einem Muffelofen ausgeführt. Um das Eindringen von Blei in die Muffeln zu verhüten, welches bekanntlich dieselben äusserst schnell zerstört, fütterte man sie mit Gestübbe aus, welches aus gepochten Cindern (durch den Rost gefallenen Koksstückchen) und $^1/_5$ Thon als Bindemittel bereitet worden war. Die Rückstände wurden mit Cindern gemischt eingesetzt. Man gab anfänglich auf 100 Kilogr. Rückstände 40 Kilogr. Cinder; später ging man auf 30 Kilogr. herunter. Jede Muffel, deren allmälig zehn in Gang gesetzt wurden, erhielt 25 Kilogr. Rückstände als Einsatz. Der Destillationsprocess verlief ganz normal und war in 24 Stunden vollendet. Das Blei sammelte sich erst beim Durchrühren der Destillationsrückstände und konnte dann abgezapft werden. Beim Ausräumen dieser Rückstände, welche eine fast reine schwarze Färbung zeigten, also nur noch wenig Oxyd erhalten konnten, entwickelte sich ein starker Bleirauch, für dessen Ableitung bei einer betriebsmässigen Einführung des Processes gesorgt werden muss. Die Resultate, erhalten aus der Verarbeitung von 600 Kilogr. Rückständen, waren folgende: Aus 100 Kilogr. Rückständen wurden gewonnen: 30,2 bis 36,2 Kilogr. Reichblei mit einem Silbergehalte, welcher zwischen 3,52 und 4,01 Proc. wechselte, ferner beim Aussieben der staubförmigen Destillationsrückstände 8,7 bis 16,2 Kilogr. Blei mit 2,50 bis 3,47 Proc. Silber, endlich 18,8 bis 23,0 Kilogr. Rohzink von äusserst geringem Silbergehalte. Nach diesem günstigen Ausfall wird nunmehr die Combination des Saigerns im Tiegel und der Behandlung der Rückstände im Destillationsofen betriebsmässig eingeführt werden. Man wird dabei sein Augenmerk noch wesentlich darauf richten, 1) den Tiegel-Saigerprocess continuirlich zu machen, und 2) die in den Rückständen dieses Processes enthaltenen Metalltheile vor der Destillation durch mechanische Arbeiten von den Oxyden zu trennen. Ob nun dieser Process auch für den aus dem Oberharzer Blei gewonnenen Zinkschaum geeignet sein wird, darüber werden weitere Versuche Aufschluss geben, da hier der reichliche Kupfergehalt ganz andere Verhältnisse erzeugt, und die Bildung einer schwer schmelzbaren Kupfer-Zink-Silberlegirung, welche z. B. zu Bleiberg bei Aachen die Ausführung eines ähnlichen Processes verhinderte, schwerlich zu vermeiden sein wird.

Was die Entsilberung von Unterharzer Blei durch Zink betrifft, so war bereits im Jahre 1868 von der Herzog Juliushütte am Unterharze ein Quantum von von 25000 Kilogr. Werkblei nach der Lautenthaler Hütte gegeben, um dieselben dort durch Zink entsilbern zu lassen, und aus ihnen durch das damals übliche Raffinirverfahren Handelsblei darzustellen. Es war dieser Versuch hauptsächlich darauf gerichtet, zu ermitteln, ob das damals neue Verfahren auf die unreinen, mit vielen fremden Metallen gemengten unterharzischen Werkbleie anwendbar sei, da schon die oberharzischen Steinwerkbleie eine vortheilhafte Anwendung des für die Schliechwerke so ausserordentlich günstigen Processes nicht gestatten. Die Möglichkeit der Entsilberung durch Zink stellte sich dabei zwar für die Werkbleie der Herzog Juliushütte vollständig heraus; von der Anwendung des neuen Verfahrens wurde aber dennoch Abstand genommen, weil sich 1) die Bleiverluste bei dem neuen

Processe für die unterharzischen Werkbleie nicht in demselben Masse verringerten, wie für die viel reineren oberharzischen Schliechwerkbleie, theils weil aus ihnen nicht unmittelbar von der Entsilberung derselbe Procentsatz an Handelsblei dargestellt werden konnte, theils weil die bei weitem grössere Menge von Verunreinigungen durch fremde Metalle zugleich die Veranlassung zur Bildung grosser Mengen von Zwischenprodukten gab, deren weitere und zum Theil schwierige Verarbeitung den Process für die unterharzischen Hütten bei unvermeidlichen Metallverlusten complicirter machte. 2) Wenn auch ferner die Entsilberung der unterharzischen Werkbleie in unerwartet günstiger Weise erreicht wurde, so war dies nicht in gleichem Grade mit der Verbesserung der Qualiät des dargestellten Bleies der Fall. Schon bei dem damals üblichen Raffiniren der entsilberten und durch Stassfurter Salz entzinkten Bleie im Treibofen war für das raffinirte Blei des Oberharzes eine so bedeutende Verbesserung der Qualität erzielt, dass die ganze Menge fremder Beimengungen (aus Kupfer, Eisen, Zink und Antimon bestehend) darin nur 0,012 bis 0,015 Proc. betrug. Für die auf dem gleichen Wege dargestellten unterharzischen Bleie ergaben die vorgenommenen Analysen einen Gehalt von 0,094 Proc. an fremden Beimengungen, unter welchen Kupfer und Antimon vorwalteten. Die Verbesserungen, welche das Zinkentsilberungs-Verfahren im Laufe des Jahres 1869 durch die Einführung der Wasserdampfmethode erfahren hatte, liessen hoffen, dadurch auch günstigere Resultate für die unterharzischen Werkbleie zu erreichen, und es wurde daher die Wiederholung der Versuche aufgenommen. Nach den in unserer Quelle mitgetheilten Ergebnissen dieser Versuche ist die Frage, ob die unterharzischen Werkbleie überhaupt durch Zink zu entsilbern seien, unbedingt zu bejahen. Für die gleichzeitige Verbesserung der Qualität der dargestellten Handelsbleie wurde aber nicht derselbe günstige Erfolg erreicht. Zwar waren diejenigen Bleie, welche bei der Verarbeitung der Juliushütter Werkbleie erfolgten, dem raffinirten Harzblei in ihrem äusseren Ansehen, ihrer Weichheit und Biegsamkeit vollständig gleich; um so auffallender war aber die Beschaffenheit derjenigen Bleie, welche aus den Werkbleien der Frau Sophien- und der Saigerhütte, sowie aus der für alle drei Hütten gemeinschaftlichen Verarbeitung des Zink- und Kupferschaumes erfolgten. Dieselben zeigten beim Erkalten in den Muldenformen eine ganz ausserordentliche Neigung zum Krystallisiren, so dass ihre Oberfläche nicht allein überall mit dendritischen Zeichnungen bedeckt wurde, sondern sogar eine Menge ziemlich breiter und tiefer Risse erhielt, deren Ränder durch mikroskopische Krystalle fein gezackt erschienen. Das Blei dieser Art war auch im Innern durch und durch krystallinisch und zugleich ganz bedeutend härter und gab bei einem Hammerschlage einen hellen, klingenden Ton, etwa wie antimonarmes Hartblei, so dass für die Bleie aus melirten Erzen eher eine Verschlechterung als eine Verbesserung der Qualität durch den Zinkentsilberungs-Process eingetreten war. Da erfahrungsmässig das Kupfer durch die Behandlung mit Zink, dieses Metall dagegen, sowie das Antimon, durch die Raffination mit Wasserdampf sich bis auf fast unwägbare Spuren entfernen lassen, so schloss man sogleich auf eine bedeutende Verunreinigung des Bleies durch Wismuth,

dessen Vorkommen in den rammelsbergischen Hüttenprodukten bekannt ist. Diese Vermuthung wurde durch eine im Laboratorium zu Clausthal ausgeführte Analyse bestätigt. Dieselbe wies in den unterharzischen Bleien, welche bei dem vorliegenden Versuche dargestellt wurden, keine grösseren Mengen von Kupfer, Eisen, Zink und Antimon nach, als in dem besten raffinirten Harzblei; dagegen zeigte sich der Wismuthgehalt ganz auffallend hoch, selbst in den scheinbar untadelhaften Bleien der Herzog Juliushütte. Das Blei aus melirten Erzen ergab nämlich einen Wismuthgehalt von 0,352 Proc., das Blei aus Juliushütter Werkblei einen solchen von 0,118 Proc., während das raffinirte Harzblei aus derselben Zeit nur 0,0075 Proc. Wismuth enthielt. Nach dem chemischen Verhalten des Wismuths und nach seiner Verwandtschaft zu anderen Metallen ist keine Hoffnung, dasselbe durch die Entsilberung mittels Zink und die Raffination des Bleies durch Wasserdampf aus dem unterharzischen Blei ausscheiden zu können. Es wird dies vielmehr vollständiger durch den Treib- und Fischprocess erreicht, und also durch diesen ein besseres Blei erzeugt, da das Wismuth bei seiner geringeren Verwandtschaft zum Sauerstoff sich in den Treiböfen erst dann oxydirt, wenn bereits der grösste Theil des Bleies in Glätte verwandelt ist. Es wird dadurch möglich, fast den ganzen Gehalt der Werkbleie an Wismuth in derjenigen letzten Glätte zu concentriren, welche in der Spur um das Silber herum stehen bleibt, während die zum Verfrischen auf Blei gegebenen Glätten einen nur sehr kleinen Theil davon enthalten.

Zeiller und Henry[1]) beschrieben die Entsilberung des Werkbleies zu Call in der Eifel. Das Werk, ursprünglich zur Verhüttung römischer Schlacken angelegt, die man in der Umgegend von Commern massenhaft gefunden, bezieht heute ausserdem kohlensaure und geschwefelte Erze von verschiedenen Gruben. Das erzeugte Werkblei enthält im Mittel 500 Gramm Silber in der Tonne, ferner 0,5 Proc. Antimon, 0,01 Proc. Kupfer, etwas Eisen und Goldspuren. Dasselbe wird ohne vorherige Raffinirung der Zinkentsilberung unterworfen. Die Entsilberung geschieht in gusseisernen Kesseln von 2,52 Meter Durchmesser und 0,60 Meter Tiefe, deren jeder 15 Tonnen (300 Ctr.) geschmolzenes Blei aufnehmen kann. Das Einschmelzen des Werkbleies erfolgt allmälig innerhalb des Verlaufes von zehn Stunden. Hierauf geht man zur Zinkentsilberung in drei auf einander folgenden Operationen über. Die erste Zinkcharge beträgt 90 Kilogr. Nach erfolgtem Schmelzen rührt man mit einem grossen Hand-Schaumlöffel 20 Minuten durch, um beide Metalle gut zu vermischen. Hierauf lässt man dieselben 20 Minuten lang ruhig stehen und entfernt den gebildeten Schaum. Derselbe wird aufgehoben, um besonders behandelt zu werden; er enthält alles Gold und ausser Antimon, alle Unreinigkeiten des Bleies. Der Schaum wiegt circa 300 Kilogr. Nach dem Abschäumen wird der Kessel wieder erhitzt und eine zweite Zinkcharge von 50 Kilogr. hinzugesetzt; man rührt 20 Minuten hindurch um und lässt dann wieder stillstehen. Nach 2 Stunden erstarrt das Metallbad am Rande des Kessels; man löst die erstarrten Theile mit einer

1) Zeiller u. Henry, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 422; Polyt. Centralbl. 1871 p. 589.

scharfen Stange ab und entfernt sie mit einem Löffel. Nach einiger Zeit erstarrt die Oberfläche von Neuem und man entfernt die festen Theile wiederum; auf diese Weise macht man 3, zuweilen auch 4 Abschäumungen. Nachdem der Kessel mit Blei von 100 Gramm Silbergehalt pro Tonne vollgefüllt, um der Schaumbildung vorzubeugen, giebt man die letzte Zinkcharge von 67 Kilogr. und schäumt ab, wie bei der zweiten Operation. 24 Stunden nach Beginn des Einschmelzens ist die Zinkentsilberung beendigt; man hat 3 Tonnen Schaum erhalten, ausser den 500 Kilogr. beiseits gelegten. Jener Schaum wird in einem Kessel besonders behandelt; man erhält daraus Blei mit 100 Gramm Ag pro Tonne, welches theilweise dazu dient, die Entsilberungskessel nach der 2. Zinkcharge nachzufüllen. Der restirende Schaum wiegt 400 Kilogr. und enthält dann 2 bis 3 Proc. Ag.

Nach beendigter Entsilberung bleiben im Kessel $12^1/_2$ bis 13 Tonnen Blei, nicht über 2 Gramm Ag in der Tonne und 0,5 Proc. Zn enthaltend. Um letzteres zu entfernen, giebt man über das flüssige Bad eine Mischung von 150 Kilogr. Bleisulfat aus den Schwefelsäurefabriken zu Stolberg und von 50 Kilogr. Seesalz. Diese beiden Salze agiren gegenseitig und bilden schwefelsaures Natron und Bleichlorür. Letzteres wirkt auf das Zink und es bildet sich Zinkchlorür und metallisches Blei. Um diese Reaktionen, welche besonders an der Oberfläche des Bades stattfinden, zu begünstigen, giebt man den Kesseln eine grosse Oberfläche und verhältnissmässig kleine Tiefe. Um erstere zu erneuern, rührt man zeitweise um, um alle Metalltheile mit den Reagentien in Berührung zu bringen. Diese Operation währt gewöhnlich 24 Stunden, während welcher Zeit man die Temperatur nur auf Rothglühhitze erhält; man verbrennt unter jedem Kessel 400 Kilogr. Kohlen. Um sich zu versichern, wann das Zink hinreichend entfernt ist, macht man folgende Probe. Man giesst eine kleine Bleimenge in eine runde oder längliche Form; sobald eine Zinkspur noch vorhanden ist, bildet sich im Moment des Erstarrens im Mittelpunkt der Form ein Flecken oder eine Linie von eigenthümlich weisser und sehr kenntlicher Farbe. Dieser Fleck beweist die Gegenwart einer kleinen Verbindungsmenge von Pb und Zn, die an der Oberfläche des Bleies ankommt. Dieses Kennzeichen ist sehr scharf und weist Zinkspuren nach, welche auf nassem Wege nicht zu finden sind. Die Mischung von Glaubersalz und Zinkchlorür bildet einen Schaum, den man nach beendigter Operation entfernt; er wiegt circa 175 Kilogr. und enthält noch 25 Proc. Pb. Das entsilberte und von Zink befreite Blei enthält noch etwas Antimon. Bevor es ausgezogen wird, wirft man auf die Badoberfläche 40 Kilogr. ungelöschten Kalk und rührt mit einer Art eisernem Rechen um. Bald schwärzt sich der Kalk und entzieht das Antimon dem Blei. Nach ungefähr 12 Stunden entfernt man den entstandenen Schaum; um die Bleireinigung zu vollenden, rührt man noch einmal $^1/_4$ Stunde hindurch und entfernt den gebildeten Schaum; dieser wird zu dem vorigen gethan und behandelt, wie wir weiter sehen werden. Hierauf hat man das erhaltene Blei nur auszugiessen; es ist sehr rein und enthält nur Spuren Silber, 0,5 bis 1 Gramm in der Tonne; es wird zur Bleiweissfabrikation verkauft.

Um das Silber aus dem erhaltenen Schaum zu ziehen, verfährt man folgendermassen. In einem Kessel von elliptischer Form und geringer Tiefe schmilzt man eine Mischung von 1500 Kilogr. Schaum, 450 Kilogr. Carnallit und 150 Kilogr. Salmiak. Diese Mischung erhitzt man während drei Tagen bei nur 400 Grad. Es bildet sich Zinkchlorür, Ammoniak und reiches Blei, welches sich auf dem Kesselboden ansammelt. Dieses Blei, welches 1300 Kilogr. wiegt, giesst man in einen kleinen Kessel, der tiefer gestellt ist, und unterhält es hier im geschmolzenen Zustande. Der alkalische und zinkische Rest, welcher im oberen Kessel bleibt, enthält noch Silber. Man zieht dieses aus, indem man damit 250 bis 300 Kilogr. Schaumblei schmilzt. Dieses Blei wird wieder in den unteren Kessel gegossen, der dann 1500 Kilogr. Metall mit 2,7 Proc. Ag enthält. Der Rest enthält immer noch 8 bis 10 Proc. Blei mit 2,7 Proc. Silber; derselbe wird mit dem Schaum von der ersten Entsilberung vermischt und damit behandelt, wie wir sehen werden. Das reiche Blei wird im englischen Ofen abgetrieben; ist es genügend rein, so geht dies sehr gut. Der unreine und goldartige Schaum von der ersten Entsilberung und die Reste von der Behandlung der reichen Massen werden mit Koks und Eisenschlacken im Schachtofen verschmolzen. Man erhält Blei mit 7 bis 8 Kilogr. Silber in der Tonne und etwas silberhaltige Schlacke, welche mit den Erzen verarbeitet wird. Man verfährt wie vorher, nur wird der Schaum von der ersten Operation nicht mehr abgesondert. Das entsilberte Blei wird gereinigt und der reiche Schaum behandelt wie oben. Das gewonnene Silber enthält $^{1}/_{1000}$ Gold. Man könnte die Frage aufwerfen, warum der erste Schaum und der übrige so verschieden behandelt wird. Dies liegt an den Unreinigkeiten, die jener und die zinkischen Reste enthalten, die man hinzusetzt. Die Reactionen der Chlorüre würden ein zu unreines Blei liefern, um dieses leicht abtreiben zu können; man hat gefunden, dass, wenn das Blei gleichzeitig Cu und Au enthält, das Abtreiben sehr schwierig ist; es bilden sich Legirungsklumpen von Pb Cu und Au, die zum Zerlegen einer sehr hohen Temperatur bedürfen und bedeutende Verluste veranlassen. Dies weiss man besonders zu Burbach, wo der Gold- und Kupfergehalt viel höher ist als zu Call. Es scheint, dass die Reinigung im Schachtofen sehr gross und das Bleiabtreiben sehr leicht ist. Andererseits sind aber die Verluste beim Schachtofen ziemlich bedeutend; dennoch hat die Praxis sich für letztere Behandlungsweise entschieden. Dem sei nun wie ihm wolle; wir glauben, dass, enthielte der Schaum kein Gold, es vortheilhafter wäre, denselben zusammen mit den übrigen zu behandeln und den unvollkommenen Schachtofenprocess ganz aufzugeben.

Die Zugutemachung der zinkischen Reste, welche von der Reinigung der armen Bleie stammen, geschieht folgendermaassen. Ganz zu Anfang wurden sie auf nassem Wege behandelt, um das vorhandene Zinkchlorür zu gewinnen; aber dieses Salz war nicht verkäuflich und hat man diese Behandlungsweise aufgegeben. Gegenwärtig mengt man diese Reste mit den antimonhaltigen Abfällen, die von der Einwirkung des Kalkes und dem Durcharbeiten des von Zink befreiten Bleies stammen, und verschmilzt sie

im Schachtofen mit Eisenschlacken, um Zink zu verschlacken. Man erhält dabei Hartblei mit 2 bis 3 Proc. Antimon. Dasselbe wird im Kessel umgeschmolzen und mit Kalk behandelt, um den grösseren Antimongehalt zu entfernen, So erhält man ein Metall, das sich im Bleche verwalzen lässt und in dieser Form zu verwerthen ist. Die Abfälle, die man bei dieser Behandlung des antimonhaltigen Bleies mit Kalk erhält, werden wiederum im Schachtofen verschmolzen: sie geben ein sehr unreines und 10 bis 14 Proc. Antimon haltendes Blei. Um dasselbe zu Legirungen für die Schriftgiesserei passend zu machen, schmilzt man es in einem Entsilberungskessel um und setzt 0,5 Proc. salpetersaures Natron hinzu. Dieses Salz oxydirt die Unreinigkeiten; man rührt um, um die Einwirkung zu erhöhen, und gewinnt ein sehr gutes Hartblei mit 10 bis 12 Proc. Antimon, welches an die Schriftgiessereien verkauft wird. Die Ueberreste von dieser Reinigung werden auf Antimonblei verwerthet.

Dies ist in allen Einzelheiten der Entsilberungsprocess und die Behandlung des Bleies auf der Hütte zu Call. Schliesst man die secundären Operationen aus, welche durch die successiven Produkte bedingt werden, so verschwindet jede Complikation und der Process erscheint äusserst einfach. Er charakterisirt sich durch langsame Reactionen und niedrige Temperaturen, unter denen sie stattfinden. Letzterer Umstand hat zur nothwendigen Folge sehr geringe Verluste; berechnet man das Blei, welches als Sulfat angewendet wird, so findet man, dass das Gewicht der aus dem Werkblei erhaltenen verkäuflichen Produkte von jenem nur um $1^1/_2$ Proc. übertroffen wird. Berücksichtigt man die Verunreinigungen, so ist der reelle Bleiverlust geringfügig. Auch der Silberverlust ist sehr klein; ist die Entsilberung sehr vollkommen, so kann derselbe nur vom Treiben herrühren; es ist schwer, den Verlust genau anzugeben, indem die Silberproben niemals sehr scharf sind. Stets aber ist das gewonnene Silberquantum mindestens eben so gross, als es diese Proben angeben. Schliesslich giebt es ein Zeichen, welches *a priori* darthut, wie klein diese Verluste sein müssen; promenirt man im Atelier, wo alle Reactionen in offenen Kesseln erfolgen, so wird man in keiner Weise von Dämpfen belästigt und man bemerkt davon Nichts. Nur der Kessel, welcher den reichen Schaum verarbeitet, entwickelt Ammoniak. Diese Methode hat noch den grossen Vorzug, dass sie sofort eine sehr grosse Menge Kaufblei erster Qualität liefert. Wir sahen oben, dass im Entsilberungskessel circa $12^1/_2$ Tonnen gereinigtes Blei als Rest von 15 Tonnen Werkblei bleiben. Ausserdem aber erhält man noch Metall vom Verarbeiten des Schaumes; dieses liefert 2600 Kilogr. Blei, dessen ungefähre Hälfte zum Kesselnachfüllen nach der zweiten Entsilberungsoperation dient; ebenso werden 250 bis 300 Kilogr. zur Zugutemachung der Abfälle bei Behandlung des reichen Schaumes verwendet; hiernach bleibt ungefähr eine Tonne übrig, die der Entsilberung zu unterwerfen ist und etwas weniger als eine Tonne reines Blei giebt. Aus 15 Tonnen Werkblei werden also circa $13^1/_2$ Tonnen Kaufblei gewonnen, was eine Differenz von nur 0,1 ergiebt. Der Rest des Bleies findet sich im ersten Schaum, in reichen Legirungen und in allen secundären Produkten.

M. Henry[1]) (in London) liess sich für de Vauréal in Paris ein Patent für England) geben auch ein Verfahren der Trennung des Silbers von Blei, welcher auf die bekannte Anwendung des Zinks hinausläuft. Das Eigenthümliche des Verfahrens besteht in dem mechanischen Theile der Operation.

Crosby[2]) beschreibt eine neue Methode der chlorirenden Röstung der Silbererze. Der in Colorado ausgeführte Röstofen oder die Erzkammer, wie sie hier genannt wird, ist von länglich viereckiger Form, 10 Fuss lang, 7 Fuss breit und 10 Fuss tief, und hat einen durchlöcherten Boden von feuerfesten Steinen, mit Löchern von 2 Quadratzoll, 7 Zoll von einander entfernt. An den Seiten der Erzkammer sind Thüren angebracht, damit man die Erz-Charge ausziehen könne. Unter dem durchlöcherten Boden befinden sich Heizvorrichtungen, deren Züge unter alle die erwähnten Löcher streichen. Runde, 2 Zoll im Durchmesser haltende Holzstangen werden in jenen Löchern aufrecht gerichtet und oben, über die Erzkammer, durch Draht oder leichtes Reifeisen in dieser Stellung erhalten. Ist diese gesichert, und sind die Seitenthüren geschlossen, so kann die Einladung des Erzes geschehen. Dasselbe wird aber zuvor mit zerschnittenem Stroh, Heu oder einem anderen ähnlichen vegetabilischen Stoffe gemengt, und zwar so, dass 10 Pfd. dieses Materials auf 1 Tonne Erz kommen, und mit der nothwendigen Quantität Salzwasser befeuchtet, die hinreichend ist, um die Masse gut ballen zu können. Wenn die Kammer mittels Einschaufelns des Erzgemenges, rund um die Stangen, gefüllt ist, werden dieselben ausgezogen, und nun beginnt man unter dem Boden allmälig zu feuern. Die Flamme und Hitze zieht unter der Erzkammer hin und dringt aufwärts durch das Erz mittels der runden Löcher, welche die ausgezogenen Stangen gelassen haben. Die Feuchtigkeit wird dadurch schnell ausgetrieben, die Flamme entzündet das Stroh, und es entstehen, nachdem dieses verbrannt ist, unzählige Züge, welche nicht allein die Flamme durch alle Theile der Erzmasse leiten, sondern auch Canäle bilden, durch welche Schwefel und die übrigen flüchtigen Substanzen entweichen. Eine Charge von 40 Tonnen Erz wird in 48 bis 60 Stunden in dieser Weise behandelt, und zwar bei einem Brennmaterial-Verbrauch von $^1/_{10}$ bis $^1/_8$ Klafter Holz für jede Tonne Erz. Die Kosten eines 40 Tonnen Erz fassenden Ofens werden von 1750 bis zu 2500 Dollars variiren, und bei seinem Gebrauche stellt sich derselbe, wie gerühmt wird, ausserordentlich ökonomisch heraus. Es wird auch hervorgehoben, dass diese Methode namentlich für geringhaltige Erze sehr geeignet sei, und dafür nicht leicht eine vortheilhaftere gefunden werden könne. Da das Erz feucht in den Ofen kommt, so kann bei dessen Zerkleinerung eine trockene oder nasse Zerquetschungs-Maschine angewendet werden, von denen die letztere den Vorzug hat, weil keine Kosten für das Trocknen der Erze zu verwenden sind.

---

1) M. Henry, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 440.
2) Crosby, Scientif. Presse 1872 Vol. XXIII Nr. 13; Berg. u. hüttenm. Zeit. 1872 Nr. 3 p. 26; Polyt. Centralbl. 1872 p. 474.

J. W. Doble[1]) will bei der Gewinnung des Silbers durch chlorirende Röstung und Amalgamation das zurückbleibende Natronsalz durch Kohlensäure in Soda überführen. Die Patentbeschreibung ist durchaus unklar.

C. Wigg[2]) (in Liverpool) liess sich (für England) ein Patent auf die Abscheidung der edlen Metalle aus Kupfererzen ertheilen. „Die Erze werden klein gepocht, in einer Säure gelöst und die Lösung wird durch Zusatz von Wasser zu solch spec. Gewichte reducirt, d. h. Gold und Silber durch ihre Schwere zu Boden sinken." (Es ist rein unbegreiflich, dass die Redaction der Berichte der deutschen chem. Gesellschaft vorstehende Notiz, ohne eine Bemerkung beizufügen, aufnehmen konnte! D. Red.)

A. Grützner[3]) liefert Beiträge zur Theorie der amerikanischen Amalgamation[4]). Ueber Claudet's Verfahren zur Trennung des Silbers vom Kupfer[5]) sind weitere Notizen[6]) erschienen, die jedoch nichts neues bringen.

C. Kuhlemann[7]) schildert in eingehender Weise die Kupferentsilberung vermittels Schwefelsäure (unter specieller Berücksichtigung der Processe zu Altenauer Hütte am Harze und auf den Freiberger Hütten in Sachsen). Die Arbeit gestattet nicht auszugsweise mitgetheilt zu werden.

Chr. P. Williams[8]) bespricht die Metallverluste durch Verflüchtigung bei Hüttenprocessen. Es ist eine bekannte, durch kostspielige Erfahrung bestätigte Thatsache, dass bei allen Methoden des Bleischmelzens, sowie bei den oxydirenden und Chlormetalle erzeugenden Röstungen ein bedeutender Metallverlust eintritt. Dieser wird entweder durch die Bildung von mehr oder weniger flüchtigen Verbindungen herbeigeführt, oder durch das Fortreissen mechanisch abgesonderter Theilchen des chemisch veränderten Erzes mittelst Zugs des Ofens, oder auch bei den Muffelöfen dadurch, dass die Atmosphäre über das in denselben behandelte Erz dahin streicht, veranlasst. Das Problem der Erfindung einer vollständig genügenden und ökonomischen Sammlung dieser metallischen Dämpfe ist ausserordentlich schwierig zu lösen, und bleibt es überall fraglich, ob es je genügend zu lösen sein wird.

In Nordamerika, wo reiche Bleierze im Ueberfluss vorhanden sind und wo alle Elemente, die bei der metallurgischen Behandlung solcher

1) J. W. Doble, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 62; Chem. Centralbl. 1872 p. 254.

2) C. Wigg, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 123.

3) A. Grützner, Berg- u. hüttenm. Zeit. 1872 p. 89, 110. 120.

4) Jahresbericht 1859 p. 68; 1862 p. 74.

5) Jahresbericht 1871 p. 100 u. 101.

6) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 413; Polyt. Centralbl. 1872 p. 77; Chem. Centralbl. 1872 p. 39; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 442.

7) C. Kuhlemann, Zeitschrift für das Berg-, Hütten- u. Salinenwesen im preuss. Staate 1871 p. 180—223.

8) Chr. P. Williams, Engineering and Mining Journal 1871 Vol. XII Nr. 6; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 431; Berggeist 1872 Nr. 39 p. 253; 40 p. 259.

Erze in Rücksicht kommen (mit Ausnahme der Arbeit), vergleichsweise wohlfeil zu stehen kommen, hat dieser Gegenstand der Rauchcondensirung sich noch nicht allgemein der Aufmerksamkeit der practischen Metallurgen bemächtigt, aber er ist nichtsdestoweniger von grosser Wichtigkeit. In der Behandlung silberhaltiger Erze bei den Schmelzoperationen oder wo eine vorhergehende chlorirende Röstung erforderlich ist, muss der Verlust an Silber durch Verflüchtigung von ganz besonderer Wichtigkeit sein, und das wird noch, wenn es nicht bereits geschehen, eine weitere Anregung zum Studium der Mittel, den Verlust zu verhüten, geben. Verschiedene europäische Experimentatoren haben einige Andeutungen über den Silber-Verlust durch Verflüchtigung bei verschiedenen Gewinnungsmethoden gemacht, und schwanken dieselben zwischen 0,5 und 4 Proc. des ursprünglichen Erzgehaltes. Hinsichtlich des Chlorsilbers ist es völlig constatirt, dass die Verflüchtigung durch die Anwesenheit anderer Chlormetalle sehr vergrössert wird. Plattner's Versuche über die Augustin'sche Methode der Silbergewinnung zeigen, dass eine Mischung von 10 Theilen Kupferoxyd, 3 Theilen Chlorblei und 0,6 Theilen geschmolzenem und feinvertheiltem Chlorsilber beim Rösten in einem Luftstrome 6,61 Proc. von dem ursprünglichen Gewichte durch Verflüchtigung verlor. Das Sublimat ergab bei der quantitativen Untersuchung 63,8 Proc. Chlor- und oxydirtes Blei (54,8 Proc. metallisches Blei enthaltend), 32,8 Proc. Chlorkupfer (21 Proc. Kupfer enthaltend) und 3,4 Proc. Chlorsilber (2,6 Proc. Silber enthaltend). Diese Gehalte würden 5,09 als den Procentsatz des Verlustes an Chlorsilber ergeben, welches in der ursprünglichen Mischung enthalten war, theilweise der Verflüchtigung des Silberoxyds selbst zugehörig, hauptsächlich aber durch die Gegenwart der anderen Chlormetalle hervorgebracht. Bei der oxydirenden Röstung der Schwefel-Verbindungen des Silbers ist der Verlust eben so gross durch die Verflüchtigung des schwefelsauren Salzes u. s. w. derselben, aber erhöht durch die Anwesenheit der Verbindungen anderer Metalle oder durch die mechanische Bewegung feiner Erztheilchen, welche von dem Zuge des Ofens veranlasst wird. Bei der Behandlung des Bleiglanzes behufs Gewinnung des Bleies entweder durch den Reductions-Process oder durch andere Mittel geht ein grosser Theil der Metalle verloren, hauptsächlich in der Form von schwefelsauren Salzen oder Oxyden. Dieser Verlust, obgleich hinreichend gross, ist dennoch nicht vollständig bestimmt und ohne Zweifel abhängig nicht nur von der Verflüchtigung des Bleioxyds (indem dieses theilweise in schwefelsaures Salz umgewandelt wird), sondern auch von der Thatsache, dass schwefelsaures Bleioxyd flüchtiger Natur und dass Schwefelblei geneigt ist, bei steigenden Temperaturen sich sehr rasch zu verflüchtigen und folglich in schwefelsaures Salz umgewandelt zu werden entweder durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft oder durch die der Schwefelsäure. Diese letztere Erzeugung ist vollständig nachgewiesen durch die Untersuchungen von Plattner und seine Beobachtungen der pseudomorphen Krystalle des Bleisulphats gemäss dem Schwefelblei, welche sich nach der Condensation der letzteren Krystalle aus dem dampfartigen Zustande gebildet haben.

Verf. hat die Gegenwart des Schwefelbleies bei wiederholten erschöpfenden Analysen des sogenannten Bartlett-Bleiweises und des Zinkoxydes, welches auf den Keystone-Zinkwerken producirt wird, wiederholt beobachtet. Diese beiden Substanzen sind im Wesentlichen Mischungen von Zinkoxyd und von schwefelsaurem Bleioxyd, die bei der Behandlung des mit Blende gemischten Bleiglanzes durch den wohlbekannten Process der Darstellung von Zinkweiss direct aus den Erzen erhalten werden. Bei der Behandlung mit unterschwefligsaurem Natron wird schwefelsaures Bleioxyd gelöst, während durch nach und nach erfolgende Hinzufügung von Essigsäure die übrigbleibenden Substanzen zur Lösung gebracht werden, einen kleinen Rückstand von dunkeln metallischen Theilchen zurücklassend, welche bei chemischer und mikroskopischer Prüfung als kleine Krystalle von Schwefelblei erkannt sind. Lewis hat wiederholt mehrere 100 Pfd. des reinsten Bleiglanzes aus der Wisconsin Blei-Region vollständig verflüchtigt. Die Produkte dieser Behandlung (welche vorzugsweise in dem Wetherill-Ofen, der für die Darstellung des Zinkweisses bestimmt ist, erlangt waren) wurden durch den Beutel-Process gesammelt und sind durch den Verf. analysirt worden. Sie sind Gemische von schwefelsaurem Bleioxyd (gewöhnlich etwa 60 Proc.), mit einigem Oxyd von Blei und Zink und kohlensaurem und schwefligsaurem Bleioxyd, auch enthielten sie stets kleine und veränderliche Quantitäten von Schwefelblei. Nach diesen Daten muss ein hoher Grad von Flüchtigkeit dieser letztgenannten Substanz angenommen werden, wenn nicht etwa behauptet wird, dass sie zuvörderst in schwefelsaures Salz verwandelt werde und dass dieses Salz selbst flüchtiger sei als das Schwefelmetall. Der Verf. hat es sich angelegen sein lassen, den Grad der Flüchtigkeit des Schwefelbleies bei starker Erhitzung mittelst künstlich bereiteten Salzes in Strömen von Stickstoff und schwefliger Säure festzustellen, aber er hat so viele Schwierigkeiten in der Darstellung einer vollkommen trockenen Substanz und veränderten Zusammensetzung gefunden, dass er nicht anders kann, als die von ihm erlangten Resultate betrüglichen Quellen entsprungen zu betrachten. Bleisulfat ist bis zu einem geringen Grade flüchtig. Etwas von diesem vollkommen trockenen und reinen künstlich bereiteten Salz wurde eine Stunde lang erhitzt, und zwar in einer Porcellan-Röhre, durch welche ein Strom trockener, von Kohlensäure befreiter Luft zog. So behandelt, verlor 1,4082 Gramm des schwefelsauren Salzes 0,0019 Gramm am Gewicht, was 0,134 Proc. gleichkommt. Ein zweiter Versuch mit 4,2761 Gramm, aber bis zu zwei Stunden erhitzt, zeigte einen Verlust von 8,5 Milligramm oder ein wenig mehr als 0,2 Proc. Andere Versuche ergaben verschiedene Verluste, aber in keinem Beispiele war der Procentbetrag grösser, als der, welcher sich beim zweiten Versuche herausgestellt hatte. Mit einem Vergrösserungsglase beobachtet, wurden Anzeigen von Schmelzung auf dem schwefelsauren Salze wahrgenommen. Dass diese Methode der Erzeugung von schwefelsaurem Bleioxyd aus Bleidampf von grosser Wichtigkeit sei, im ... zu derjenigen der Verflüchtigung und nachfolgenden Oxydation ...felmetalles, kann kaum behauptet werden, obgleich sie ohne Zweifel ... den vielen Ursachen des Bleiverlustes bei den metallurgischen

Operationen ist. Eine andere Ursache des Verlustes ist mechanischer Art, hervorgebracht durch die Strömungen der Luft und der Verbrennungsprodukte, welche durch die Oefen streichen. In Oefen, wo das Brennmaterial mit dem Erze während der Behandlung untermischt ist oder wo die Gase, Dämpfe u. s. w. von dem Brennmateriale aus dem Feuerungsraume darüber hinziehen und mit der Charge in Berührung kommen, wird der mechanische Verlust ohne Zweifel durch die Anwesenheit von Theilchen feinzertheilter Kohle vergrössert, welche die dichteren Theilchen metallischer Verbindungen einschliessen, als wären sie von ihnen mit emporgehoben. Wo der Metallurg mit Bleierzen zu schaffen hat, die Zinkverbindungen enthalten — was keineswegs ein ungewöhnliches Vorkommen ist —, wird anzunehmen sein, dass die Bildung von Zinkdämpfen und die darauf folgende Umwandlung in specifisch leichtes Zinkoxyd mehr zu dem Bleiverlust beizutragen vermag, als Schwefelmetall oder als Oxyd, indem derselbe dadurch begünstigt wird, dass diese Verbindungen mechanisch aus dem Ofen mit fortgerissen werden, wie dies bei den zarten Theilchen der Kohle geschieht. Die Verflüchtigung des Silbers als Oxyd oder als schwefelsaures Salz kann man sich ebenfalls leicht in derselben Weise vergrössert erklären. Die Versuche, welche von Malaguti und Durocher mit silberhaltiger Zinkblende gemacht sind, zeigen, dass der Verlust an Silber bei Anwesenheit von Zink-Compositionen sehr beträchtlich erscheint, indem er selbst bis zu 70 Proc. des ursprünglichen Gehalts im Erze steigen kann, aber gewöhnlich abhängig bleibt von der Reichhaltigkeit des Erzes an Silber und an Zink, sowie von der Behandlung im Ofen innerhalb der Grenzen von 15 bis 60 Proc. Ein kleiner Theil dieses Verlustes rührt ohne Zweifel von der Verflüchtigung des schwefelsauren Silberoxyds her; aber da in dem Falle, wo die Erze kein Zink enthalten und nicht hoch silicirt sind, der Verlust geringer als 10 Proc. ausfällt, so muss angenommen werden, dass die Zink-Verbindungen das Silber zum Verflüchtigen geneigt machen.

Die Erze, welche in dem silurischen Kalkstein des Sinking Valley gewonnen werden, sind vorzüglich innige Mischungen von Blende und Bleiglanz (der letztere bildet gewöhnlich etwa 20 Proc. der Mischung) und enthalten nach den Versuchen des Autors im Durchschnitt etwa nur 5 Unzen Silber in der Tonne zu 2000 Pfd., obgleich Ashmead bei seinen Untersuchungen 8,5 bis 9 Unzen findet. Diese Erze werden auf den Keystone Zink-Werken behufs Darstellung von Zinkweiss mittelst des gewöhnlichen Processes benutzt, und in den Rückständen auf den durchbohrten Roststangen des Ofens ist der Verfasser niemals im Stande gewesen, wägbare Quantitäten von Silber zu finden, obgleich wiederholt $58^1/_2$ Gramme darauf behandelt wurden. Bei der Lösung einer abgewogenen Menge des sogenannten Oxyds, welches aus diesem Erze hergestellt und in Beuteln gesammelt wird, in Salpetersäure, bis zur Trockniss verdampft, verdünnte Salzsäure hinzugefügt, mit Wasser ausgezogen und den Rückstand in der gewöhnlichen Art geprüft, liess 0,014 Proc. Silber finden, entsprechend 4,2 Unzen auf 1 Tonne Oxyd. Das „Bartlett Bleiweiss“, in ähnlicher Weise aus einem Gemenge von Blende und Bleiglanz dargestellt, welches in Davidson County, North-Carolina, ge-

wonnen wird, ergiebt einen etwas geringern Silbergehalt (0,0087 Proc.), obgleich das ursprüngliche Erz silberhaltiger ist als das, welches in Pennsylvanien zur Benutzung kommt. Diese Verschiedenheit mag immerhin zu berucksichtigen sein, indess vorzüglich bei dem Thatbestand, dass das North-Carolina-Erz geröstet wird (mit Hinzufügung von Salz?), und zwar auf der Grube vor der Verschiffung nach New-Jersey, also vor der Umwandlung in die Grundlage einer Farbe zum Anstrich.

Die folgenden Analysen werden die Zusammensetzung des Bleirauchs bei verschiedenen Operationen zeigen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
ZnO	72,083	73,426	49,50	13,80	25,70	9,23
PbO	0,274	—	27,90	10,20	48,30	13,21
Sb_2O_3	Spur	—	AsO_3 2,10	—	3,90	—
Fe_2O_3	Spur	—	—	3,40	—	Spur
$PbSO_4$	23,968	25,084	13,00	66,60	14,40	74,05
$ZnSO_4$	0,810	0,574	—	PbS 1,40	—	Spur
$ZnCl_2$	0,839	—	—	—	—	—
Fe_2Cl_6	0,071	—	—	—	—	—
$SbCl_3$	Spur	—	—	—	—	—
$CdCl_2$	0,256	—	—	—	—	—
$CdSO_4$	—	0,187	—	--	—	—
$CaCO_3$	—	0,729	O_2 7,00	—	4,50	3,27
Ton	— u. Verlust	—.	—	5,60	—	SO_2 0,84
Procent Pb im Obigen	16,24	17,132	34,778	56,169	54,571	62,840
Ag	0,0078	0,014	—	—	—	0,0019.

Die Analysen I., II. und VI. sind von dem Autor gemacht, III., IV. und V. sind Watt's „Dictionary of Chemistry" Artikel „Blei" entnommen. Nr. I. ist das sogenannte Bartlett Bleiweiss; II. ist das Zinkweiss aus den Erzen des Sinking Valley, Pennsylvanien; III. Rauch vom Gebläse-Ofen zu Freiberg; IV. Rauch vom Reverberir-Ofen zu Alston Moor; V. vom Abtreiben zu Freiberg; VI. von Wisconsin-Erzen, behandelt zu Birmingham, Pennsylvanien, in dem Wetherill-Ofen behufs Darstellung von Zinkweiss. Nr. I. und II. wurden also in demselben Ofen erlangt. Die drei von dem Autor gemachten Analysen ergaben sämmtlich Schwefelblei, aber die Quantitäten waren so klein, dass sie nicht geschätzt werden konnten.

Bestimmungen, basirt auf die Behandlung grosser Massen, haben die folgenden Andeutungen gegeben und den Verlust bei der Behandlung der Bleierze und der Verwandlung in verkaufbares Blei evident nachgewiesen, obgleich keine Beschreibung des Charakters der Erze dabei gegeben ist. Ein Gebläse-Herdofen, der 267,008 Pfd. behandelte und der nach der Probe 75,75 Proc. oder 202,258 Pfd. ergeben musste, gab nur 178,895 Pfd. oder 67 Proc., wonach sich daher ein Verlust von 23,363 Pfd. berechnet. Das Abtreiben veranlasste einen weitern Verlust von 13,40 Proc., während die Reduktion der Glätte von der Treibarbeit nochmals einen Verlust von 3,60 Proc. hinzufügte, so dass zusammen mehr als $28^1/_2$ Proc. von dem ursprünglichen Bleigehalt verloren gingen.

Wenn Betrachtungen über die Gesundheit der Umwohner und das Eigenthum einer Nachbarschaft keine untergeordnete Wichtigkeit haben, so müssen solche Andeutungen die Nothwendigkeit hervorheben, mit den Bleihütten-Etablissements Apparate zu verbinden, die zur Condensation und zur Verhütung des Verlustes durch diesen Rauch führen. Der Process, den Rauch durch Musselin oder Nesseltuch zu treiben, welcher so ausgezeichnet gute Resultate bei der Sammlung von Zinkrauch giebt, wie dies z. B. bei dem bekannten „Beutel-Process" der Fall ist, hat nicht die Aufmerksamkeit der Metallurgen auf sich gezogen, welche seine Einfachheit und die Vollständigkeit seines Erfolges verdient. Durch Versuche, welche in einem grossen Maassstabe mit Bleiglanz-Erzen gemacht sind, sowohl mit reinen, als auch mit solchen, die Blende enthielten, hat sich der Verfasser vollkommen überzeugt, dass die Condensation des Blei- und anderen metallischen Rauchs wenig zu wünschen übrig lassen würde. Es erscheint sonderbar, dass der Process zu keinem andern Zwecke, als zur Wiedergewinnung des Oxyds vom Zink benutzt wird, besonders wenn die Nothwendigkeit der gründlichen Aufsammlung des metallischen Rauches anerkannt ist. Sein befriedigender Gebrauch bei der Behandlung geschwefelter Erze würde allerdings dadurch in etwas geschmälert werden, dass die Beutel einer schnellen Zerstörung durch die Schwefelsäure unterliegen etc.; aber selbst diese Schwierigkeit möchte durch Waschen der gemengten Gase und metallischen Dünste gehoben werden können, wenn sie in eine massive Kammer geleitet würden, wo das Wasser in Form von Regen niederfällt. Das Wasser aus dieser Kammer mag dann durch caustischen Kalk durchsickern, um die löslichen metallischen Salze zu entfernen. Der gewöhnliche Bläser, welcher in den Zügen zwischen den Zinköfen und zwischen den Beuteln wirkt, würde jeden Nachtheil hinsichtlich des Ofenzuges verhüten.

Eine Besprechung über die verschiedenen mechanischen Vorrichtungen und deren Verbindung, wie sie bereits in England und in anderen Ländern im Gebrauch stehen, um den Verlust durch Verflüchtigung bei den Bleiöfen zu verhüten oder zu vermindern, ist in dieser Zusammenstellung nicht genugsam zu empfehlen. Die Resultate der von Patera in kleinem Maassstabe angestellten Versuche, welche den Zweck hatten, den Gehalt des silberhaltigen Rauchs durch chemische Reagentien und Reactionen zu sammeln, mögen als Keime betrachtet werden, aus denen wichtige technische Vorrichtungen hervorgehen können. Besonders mag dieses Geltung bekommen bei den Processen, die mit Schwefelsäure in Verbindung stehen, wobei die zerstörende Schwefelsäure in Schwefel umgewandelt und die vollständige Gewinnung der verflüchtigten Silber- und Bleiverbindungen bewirkt wird.

G. Küstel[1]) bespricht die Anwendung des Schwefels beim Rösten der Silbererze in dem Stetefeldt-Ofen[2]) In jenen

1) G. Küstel, Scientif. Presse 1871 XXIII Nr. 13; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1872 p. 25; Dingl. Journ. CCIII p. 221; Chem. Centralbl. 1872 p. 215; Polyt. Centralbl 1872 p. 477.

2) Jahresbericht 1868 p. 117; 1870 p. 92; 1871 p. 101.

Zeiten, wo die Röstung der Silbererze zu Freiberg behuf der Fass-Amalgamation noch im Gange war, wurden höchst sorgfältige Versuche darüber angestellt, welcher Schwefelgehalt in den Erzen vorhanden sein müsse, um so viel Schwefelsäure zu bilden, als nöthig, die erforderliche Quantität Kochsalz zu zersetzen und das höchste Silberausbringen auf vortheilhaftestem Wege zu erlangen. Der erforderliche Bedarf an Schwefel oder Schwefeleisen wurde endlich dahin festgestellt, dass nicht weniger als 25 Proc. nothwendig seien, was 265 Pfd. Schwefel auf eine Tonne Erz ausmacht. Im Falle das Erz nicht Schwefelkies genug enthält, um der erforderlichen Quantität Schwefel zu entsprechen, ist davon noch das Fehlende zuzusetzen. Da aber der Schwefelkies nicht überall zu geringen Preisen erlangt werden konnte, so wurden Versuche angestellt, ein Substitut aufzufinden, welches hinreichend Schwefel oder Schwefelsäure enthält. Die wohlfeilste Substanz wurde in dem Eisenvitriol aufgefunden, von welchem 50 Pfd. zu einer Tonne Erz nöthig erachtet wurden, nachdem 41,79 Proc. Wasser durch vorläufige Calcination daraus ausgetrieben waren; diese 50 Pfund enthielten $26\frac{1}{2}$ Pfund Schwefelsäure. Es wurde ermittelt, dass die directe Anwendung von Schwefel in den Reverberir-Röstöfen nicht zweckmässig ist. Wenn das Erz vor dem Laden des Ofens damit gemischt wird, brennt der Schwefel schon bei einer Temperatur, die zu niedrig ist, um schwefelsaure Salze zu bilden, und ist dieses doch die erste unumgängliche Bedingung für die in dem Reverberirofen zu behandelnden Silbererze. Diese Zeit und Brennmaterial consumirende Bedingung fällt aber beim Stetefeldt-Ofen hinweg, weil dieser auf besonderem Wege die Erztheilchen mit der Hitze und den Gasen in Berührung bringt. Die gebildete schweflige Säure, von Schwefelmetallen (oder aus irgend einer andern Quelle) herrührend, wird, wenn sie mit Erztheilchen und Sauerstoff in Berührung kommt, dann zu Schwefelsäure und wirkt direct auf das Salz ein. Es ist nicht unwesentlich, ob diese schweflige Säure innerhalb oder ausserhalb des Ofens erzeugt wird; es scheint bei weitem vortheilhafter zu sein, dieses Gas ausserhalb des Ofens zu produciren und dasselbe dem Ofen unter den Feuerungsstätten zuzuführen, wobei es ganz vollständig zur Ausnutzung kommt, indem es beim Aufsteigen durch die niederfallenden Partien des glühenden Erzes zieht. Wie gross die Verschwendung an Schwefel ist, die in den gewöhnlichen Reverberiröfen stattfindet, kann aus dem hohen Bedarf von 265 Pfd. zu einer Tonne Erz ersehen werden. Silberhaltige Arsenikkiese, die keinen Schwefel enthalten, können beim Rösten nicht ohne schwefelsaures Eisenoxydul chlorirt werden. Der Stetefeldt-Ofen lässt eine höchst ökonomische Anwendung des Schwefels zu. Dieses chemische Agens ist bei weitem das billigste (etwa vier Unzen per Pfund), indem es den höchsten Schwefelgehalt hat und die vollkommenste Verzehrung desselben im Ofen, also den geringsten Procentsatz beim Gebrauch zulässt. Es ist dies wichtig bei Carbonaten und Chloriden; die letzteren enthalten zuweilen etwas, wenn auch nur einen geringen Procentsatz von Chlorsilber, zuweilen aber auch gar nichts; ebenso bei Stetefeldtit und ähnlichem Erze. Erze, die kein anderes *Schwefelmetall enthalten*, als einen kleinen Theil Schwefelblei, liefern wenig

Schwefel, da der grösste Theil sich in schwefelsaures Bleioxyd umwandelt und in diesem Zustande verbleibt. Bei Anwendung von Eisenvitriol fand Verf., dass eine gewisse Classe von Erzen, „Chlorid-Erze“ genannt, nicht höher chlorirt werden konnten, als 70 bis 72 Proc., dass sie aber beim Zusatz eines halben Proc. Schwefels bis zu $85\frac{1}{2}$ Proc. gebracht wurden. Bei Behandlung eines Erzes, das Bleiglanz enthielt, erlangte man mit Hülfe des Schwefels 7 Proc. Silberchlorid mehr. Durch Zusatz von Schwefel beim Zerkleinern des Erzes dürfte zwar derselbe Erfolg zu erwarten sein, als wenn schweflige Säure in den Feuerungsraum eingeführt wird, doch treten dabei mehrere Hindernisse in den Weg, und nach allem scheint doch der Vortheil auf Seiten des letzteren Verfahrens zu liegen. Die schweflige Säure erreicht das Gewölbe des Ofens nicht, und ein starker Geruch nach Chlor ist bemerkbar, sobald erstere in den Ofen tritt. Ein leichter Weg, den Schwefel temporair anzuwenden, bietet sich durch die Eintragethür im Ofen selbst dar. Er kann auf einen feuerfesten Stein, der in seiner Aushöhlung ein oder zwei Pfund Schwefel aufnehmen kann, bei der Feuerbrücke placirt oder in einen Graphittiegel von 50 Pfund Fassungsraum ausserhalb des Ofens gethan werden. Aus diesem gelangt durch eine Röhre die Säure vom verbrennenden Schwefel in den Ofen, was vorzüglicher ist.

Zu Georgetown in Colorado wird zum chlorirenden Rösten für die Fässeramalgamation der Brückner'sche rotirende Ofen[1]) angewandt, welcher auch für den Kleinbetrieb geeignet ist, während der Stetefeldt-Ofen[2]) nur grosse Produktion zulässt. Der Röstraum (Fig. 14 u. 15) besteht aus einem eisernen Cylinder *A* von Kesselblech, mit feuerfesten Steinen ausgefuttert, 11—12 F. lang und von 5—6 F. Durchmesser. Der Cylinder ruht auf Rollen *a* und wird durch ein Getriebe, welches in *h* eingreift, in Rotation versetzt. Auf der einen Seite communicirt der Cylinder mit dem Feuerrungsraum *B*, auf der anderen *C* entweicht die Flamme in den

Fig. 14.

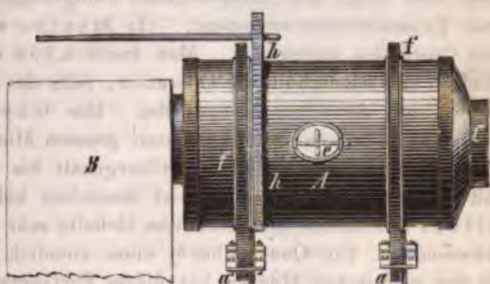
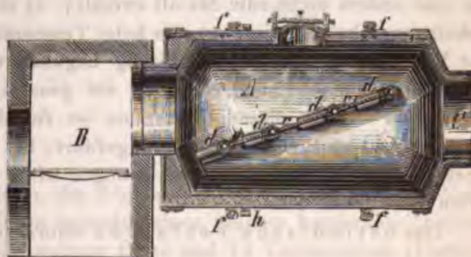


Fig. 15.



1) Brückner, Mining Industry by Hague. 1870 p. 610; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p 213; Chem. Centralbl. 1872 p. 442.

2) Vergl. Jahresbericht 1868 p. 117; 1870 p. 92; 1871 p. 101.

Schornstein. Durch den Cylinder hindurch geht theilweise eine Scheidewand von Eisen mit feuerfestem Material überkleidet und in einzelnen Abschnitten *c* ausgeführt, welche in Rinnen der Rippen *d* gehalten werden. Diese Rippen besitzen die Form von Röhren mit offenen Enden zum Durchstreichen der Luft behuf der Kühlung. Die Scheidewand hat die Form eines Rechteckes, dessen Enden stumpfe Winkel sind. Dieselbe liegt im Winkel von 10—15⁰ geneigt gegen die Längsachse des Cylinders, so dass beim Rotiren des durch *e* beschickten Cylinders die Scheidewand ein stetes Hin- und Hergehen des Röstgutes von einem Ende zum anderen bewirkt, wodurch gleichzeitig die Masse innig gemengt wird. Die Aussenseite des Cylinders ist mit Rippen *f* versehen, welche auf den Rollen *a* ruhen. Zwischen Ende *C* des Cylinders und dem Schornstein befindet sich eine Flugstaubkammer.

H. E. Busteed[1]) (in Calcutta) berichtet über das in Ostindien eingeführte Verfahren des Silberprobirens. Das Silber wird als Chlorsilber gewichtsanalytisch bestimmt. Die Abtreibeprobe ist nicht genau genug, um dadurch den Werth des ungemünzten Silbers zur Zufriedenheit des Verkäufers oder Käufers reguliren zu können, wurde jedoch in der Münze zu Calcutta bis 1850 als hinreichend genau ausgeführt, um das Münzsilber auf dem gesetzlichen Feingehalte zu erhalten, indem man ein sogenanntes Remedium, d. h. eine bestimmte Grenze nicht übersteigende Abweichung über oder unter dem erforderlichen Feingehalte im Betrage von höchstens zwei Tausendtheilen zugestand. (In Mexico wird die Kapellenprobe ohne alle Correction angewandt. Man treibt 0,898 Grm. Legirung mit 4 Thln. Blei ab und wiederholt die Operation, falls das Korn noch nicht fein sein sollte, mit derselben Menge Blei. Die Gay-Lussac'sche volumetrische Probe, in den meisten grossen Münzwerkstätten Amerikas und Europas eingeführt, lässt den Silbergehalt bis auf ein halbes Tausendstel mit Sicherheit bestimmen und ist besonders bei nur kupferhaltigem Silber mit annähernd gekanntem Gehalte sehr anwendbar, bedarf aber bei Anwesenheit von Quecksilber[2]) einer ziemlich umständlichen Abänderung. In den ostinischen Münzen hat dieses Verfahren keinen Eingang gefunden, weil *a*) ein grosser Theil des zum Probiren gelangenden Silbers Quecksilber, Blei und andere nicht edle Metall enthält; *b*) eine vorherige Kapellenprobe deshalb unentbehrlich ist; *c*) die hohe Temperatur des ostindischen Klimas eine Verdunstung der Kochsalzlösung begünstigt; *d*) bei der grossen Anzahl täglich anzufertigender Proben ein grosses Probirpersonal erforderlich sein würde. Unter diesen Umständen ist für die ostindischen Münzen von Dodd seit 1852 ein Verfahren eingeführt, bei welchem das gefällte Chlorsilber gesammelt, getrocknet und gewogen wird. 100 Thle. Chlorsilber enthalten 75,3 Thle. Silber.

Das ostindische Verfahren erfordert nachfolgende Operationen:

---

1) H. E. Busteed, Chemic. News 1871 Nr. 582 p. 26; Dingl. Journ. CCIII p. 97 u. 203; Polyt. Centralbl. 1872 p. 724; Chem. Centralbl. 1872, p. 202; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1872 p. 127.

2) Vergl. Debray, Jahresbericht 1870 p. 100.

1) Probenehmen. Einschmelzen von 390 Pfd. Troy-Gewicht (145,5 Kil.) Legirung in einem Thontiegel, Umrühren, Eingiessen einer mittelst Löffels geschöpften Probe aus angemessener Höhe in ein Gefäss mit Wasser, Auffangen der Granalien in einem Seihetuch, Herausnehmen und Trocknen.

2) Abwägen der Proben vom Assistenten annähernd und zwar doppelt in kleine Pfännchen von polirtem Kupfer, zu je 40 auf ein mit numerirten Vertiefungen versehenes Brett gestellt, vom Wardein dann auf einer feinen Probirwaage auf das erforderliche Gewicht genau gebracht. (1 Probirpfund = 18,825 Grains (1,22 Grm.), welche als reines Silber 25 Grains Chlorsilber entsprechen.) Damit das Aequivalent der bei jeder Probe gefundenen Chlorsilbermenge an reinem Silber in einer hierzu berechneten Tabelle nicht jedesmal aufgesucht zu werden braucht, hat man die Probirgewichte statt mit Angabe ihres wirklichen Gewichtes mit den Zahlen gestempelt, welche den Promillegehalt dieses Chlorsilbergewichtes an reinem Metall entsprechen. Hat z. B. ein Probirpfd. einer Münze 22,5 Grains Chlorsilber, entsprechend 16,94 Gr. Silber ergeben, so liest man, statt in der Tabelle den äquivalenten Promillegehalt an reinem Silber aufzusuchen, von dem 22,5 Grm. schweren Gewichtsstück einfach dessen Bezeichnung mit 900 ab. Ein Satz Probirgewichte enthält demgemäss folgende Gewichtsstücke:

Wirkliches Gewicht in Grains.	Zahlen auf den Gewichtsstücken
25,000	1000,00
22,910	916,66
22,500	900,00
20,000	500,00
17,500	700,00
15,000	600,00
12,000	500,00
10,000	400,00
7,500	300,00
5,000	200,00
2,500	100,00
1,250	50,00
1,000	40,00
0,500	30,00
0,250	20,00
0,125	10,00
0,100	5,00
0,075	4,00
0,050	2,00
0,025	1,00

3) Auflösen. Ausschütten des Abgewogenen von dem auf der Waagschale stehenden Platinschiffchen mittelst eines kleinen kupfernen Trichters in Fläschchen von dünnem weissen Glase und 12 Unzen Inhalt (Durchm. am Boden $2^1/_2$ Z., Höhe 6 Z., sich ohne Schulter nach oben von der halben Länge ab pyramidal verjüngend; Hals 1 Z. lang, innen polirt, mit genau passenden polirten Stöpseln mit Kugelkopf dicht zu schliessen; Nummern an Flaschen und Stöpseln entsprechen denen des Probebrettes und

der Schalen.) Aufstellen von je 26 Gläsern auf eine runde, drehbare Holzscheibe (Scheibe von etwa 3 Fuss Durchm. mit vorstehender Randleiste, in der Mitte erhöhte Scheibe von etwa 2 Fuss Durchmesser, zwischen welcher und dem Rande die Gläser stehen; halbmondförmige Ausschnitte am runden, äusseren Rand der Scheibe, in welche die Flaschen hineinpassen, jedem Ausschnitt an der erhöhten Scheibe gegenüber eine kleine Vertiefung zur Aufnahme des Stöpsels; Hervorragen der Scheiben etwa 6 Zoll über einem gemeinschaftlichen Tisch; ein Trichter steckt nahe an jeder Scheibe in der Platte dieses Tisches, mittels dessen die mit dem Heber aus jeder Flaschenreihe abgehobene Flüssigkeit entfernt wird), Einfüllen von $1^1/_2$ Drachmen (2,66 Gramm) Salpetersäure von 1200 spec. Gew. bei nur kupferhaltigem und 1320 spec. Gewicht bei unreinerem Silber mittels Pipette, Erwärmen der Flaschen ohne Stöpsel auf einem ziemlich stark erhitzten Sandbade bis zu eingetretener Lösung, (Gold kann als schwarzes Pulver zurückbleiben), Aufstellung der Gläser auf die Holzscheibe, Zusatz von 6 Unzen (186 Gramm) kaltem destillirtem Wasser, mittels des oben erwähnten Trichters, indem der in den Flaschenhals reichende Theil des Trichterrohres mit einem zolllangen Stück Kautschukröhre bekleidet ist, damit derselbe beim Anstossen an den Flaschenhals nicht zerbrechen kann.

4) Fällen von Chlorsilber. Zusatz von $1^1/_2$ Drachmen (2,66 Gramm) Salzsäure von 1060 sp. Gew. in jede Flasche, Aufsetzen der in destillirtes Wasser getauchten Stöpsel, 5 Minuten langes ruhiges Stehenlassen, 3 — 4 Minuten langes Schütteln mit der Hand, Abspülen am Halse anhaftender Chlorsilbertheilchen durch rasche kreisförmige Bewegung, Zusatz von destillirtem Wasser bis etwa zwei Zoll unterhalb des Halses unter vorsichtigem Ab- und Aufsetzen der Deckel, 4 Stunden ruhiges Stehenlassen der Gläser auf der Scheibe.

5) Auswaschen des Chlorsilbers. Sorgfältiges Abziehen der Flüssigkeit mittels eines bis etwa 1 Zoll über das Chlorsilber eingesenkten Hebers, und zwar aus einer Flasche nach der anderen bei Drehung der Scheibe, Ablassen der Flüssigkeit durch den Trichter im Tische in ein darunter stehendes Gefäss, Füllen der Flaschen mit destillirtem Wasser unter Ertheilung einer kurzen kreisförmigen Bewegung, 2 St. langes ruhiges Stehen, Abziehen der Flüssigkeit wie vorhin, vorsichtiges Aufsetzen der Stöpsel. Nur bei stark mit Kupfer verunreinigtem Silber sind noch ein oder zwei Auswaschungen nöthig. Das Chlorsilber darf namentlich nach dem zweiten Abwaschen, wo ein Minimum Säure vorhanden ist, nicht zu lange in den Flaschen stehen bleiben, weil es sonst etwas Gewichtsverlust erleidet, fein zertheilt wird, sich leicht brechen lässt und gern an den Tiegelwandungen anhaftet. Aus demselben Grunde muss das Absetzen der Waschwässer nicht zu langsam geschehen.

6) Entfernung des Chlorsilbers aus den Flaschen. $^1/_2$stündliches Stellen der Flaschen in geneigte Lage auf der Scheibe, Einstellen von 20 flachen, $^3/_4$ Z. tiefen, oben 4 Z. und unten $2^1/_2$ Z. weiten Porzellanschalen auf den Boden einer mit destillirtem Wasser gefüllten pneumatischen Wanne; in den Porzellanschalen stehen glatte Tiegel aus Steinzeug, $1^1/_2$ Z. hoch, von $1^1/_2$ Z. Durchmesser oben und 1 Z. Durchmesser unten mit vollkommen

horizontalem glatten Boden, Schalen und Tiegel numerirt; Abnehmen der Stöpsel von den Flaschen, Verschliessung der Mündung mit dem Zeigefinger, Umkehren derselben einer nach der anderen, Durchführen durch das Wasser in die Tiegel, Entfernen des Fingers, wobei das Chlorsilber herausfällt; Einlegen der Flasche in schräger Lage in zwei an den Seiten der Wanne befestigte Ringe, der grössere über dem andern; sanftes Drehen oder Heben der Flaschen mit der linken Hand um ihre Axe, leises Klopfen mit der rechten gegen Boden und Seitenwandungen, damit das Chlorsilber herausfällt; Schliessen der Flaschenmündung mit dem Finger; Herausheben der Flasche durch die Ringe aus dem Wasser und Untersuchung auf noch etwaige Rückbleibsel von Chlorsilber; Aufstellen der Tiegel mit dem Chlorsilber auf ein mit Rand versehenes Bret, vorsichtiges Decantiren der Hälfte des Wassers, Zerdrücken des Chlorsilberklumpens behufs gleichmässigerer Trocknung mit einem feinpolirten, 4 Z. langen und $^1/_3$ Z. dicken Glasstabe und Umdrehen des Tiegels auf dem Tische, Abwaschen des Stabes mittels runden Tropfglases von 6 Unzen Inhalt, Entlassung einiger Wassertropfen daraus auf die Oberfläche des Wassers in den Tiegel, um etwas suspendirtes Chlorsilber zum Sinken zu bringen; nach 10 Minuten Abgiessen von ungefähr $^3/_4$ des noch über dem Niederschlage stehenden Wassers am Glasstabe hinab in ein Gefäss unter leisem Anschlagen mit dem Glasstab gegen die Aussenseite zum weiteren Lockern des Niederschlages. (Die erwähnte Wanne von lackirtem Eisenblech hat für 20 Proben $2^1/_2$ F. Durchmesser, ist 4 Z. tief und 3 Z. hoch mit Wasser gefüllt, etwa 3 F. hoch über dem Zimmerboden aufgestellt; kreisförmige vorn etwa $^3/_4$ Zoll offene Klammern sind am Rande der Wanne übereinander an einem gemeinsamen Stabe befestigt, die grössere obere etwa $1^1/_2$ Z. von der unteren entfernt. Die Wanne kann eine Brücke zum Aufsetzen der entleerten Gläser enthalten.)

7) Trocknen und Wägen des Chlorsilbers. Einstellen von 10—150 Tiegeln während einer Stunde in das Wasserbad, bis sich das Chlorsilber von den Seiten des Tiegels abgezogen und zu einem losen Kuchen zusammengebackt hat; Erhitzen während zwei Stunden auf 150—170 ⁰ C. im Luftbad bis zum völligen Trockenwerden und Wägen in warmem Zustande, um das Anziehen von Feuchtigkeit zu vermeiden, indem man den Kuchen mit einer nicht zu spitzen Pincette auf ein auf der Wagschale stehendes Schiffchen legt. (Das Sandbad ist ein quadratisches Gefäss aus Kupferblech, 3—4 Z. tief, mit durchlöcherter Deckplatte, in der Mitte ein Dampfableitungsrohr; Weite der Löcher $^2/_3$ des Durchmessers der Tiegel. Das Luftbad besteht aus einer mit Oeffnungen zur Aufnahme der Tiegel versehenen Platte von dünnem Eisenblech, etwa $1^1/_2$ Z. auf eisernen Füssen über der Ofenplatte des Trockenofens stehend; seitlich mit Röhren versehener zinnerner Deckel, welcher über das Eisenblech passt und ein kurzes Rohr zur Aufnahme eines Thermometers trägt. Wasser- und Luftbad ruhen auf dem Trockenofen, dessen Platte mit Gasbrennern erhitzt wird und mit einem Dorn versehen ist; emaillirte Thüren können mittels über Rollen laufender Gewichtsketten auf- und niedergeschoben werden. *In dem Ofen* befindet sich auch das Sandbad zum *Auflösen der Probe.)*

8) Gegenproben. Zur Gegenprobe für jeden Tag dienen eine aus reinem Silber und Kupfer auf synthetischem Wege dargestellte Normalprobe und ein Probirpfund reines Silber, deren Chloride mit den übrigen Proben getrocknet, auch gelegentlich einmal in kleinen Porzellanschalen geschmolzen und gewogen werden. (Durch Zusammenschmelzen von fein geriebenem Chlorsilber mit Kreide und Holzkohle im schmiedeeisernen Tiegel lässt sich reines Silber darstellen.)

9) Zeitdauer. Bei wenig Proben gegen 24 Stdn., bei viel Proben an 3 Tage, indem die eingelieferten Silber am ersten Tage eingewogen, aufgelöst und gefällt, am zweiten zweimal ausgewaschen und mit dem Heber behandelt, am dritten in die Tiegel gebracht, getrocknet und gewogen werden. Gewöhnlich werden täglich 80 Proben gemacht. Ohne diese Probe würde es für die ostindischen Münzen sehr schwierig sein, die erforderlichen Proben für die ungeheure Silberausfuhr (in 1865—66 z. B. Silber im Werthe von über 14 Mill. Pfd. Sterl. in den indischen Münzen) auszuführen.

Was den Einfluss fremder Metalle betrifft, so bleibt Gold beim Chlorsilber und wird als Silber mit verrechnet, wie bei der Kapellenprobe, während die Gay-Lussac'sche Probe nur eine Ermittelung des Silbers allein zulässt. — Quecksilber beeinflusst bei überschüssiger Salpetersäure und starker Lösungswärme das Resultat nicht. — Blei ist durch wiederholtes Auswaschen des Chlorbleies zu entfernen.

Gold.

Das Feinen des Goldes mittels Chlorgas nach dem Verfahren von F. B. Miller[1]) ist nun auch in der Münze zu Philadelphia versucht worden. Die französischen Tiegel, nachdem sie in den kalten Ofen gestellt und mit besonderer Vorsicht langsam bis zur angemessenen Rothglühhitze angewärmt sind, werden mit dem zu reinigenden Golde (600 bis 700 Unzen für jeden Tiegel) gefüllt; dann wird das Feuer gesteigert, bis das Metall geschmolzen ist, während unterdessen die Chlorbereitung aus Chlorwasserstoffsäure und Braunstein beginnt. Um die Schmelzgefässe zu füllen und die Gefahr des Zerspringens derselben durch das Einzwängen der Eingüsse in den ausgehöhlten Boden zu vermeiden, giesst man das zu reinigende Gold in Formen, welche der Hälfte der inneren Gestalt des Schmelzgefässes angepasst sind, so dass zwei Eingüsse, an einander gelegt, den Raum desselben ausfüllen. Sobald nun das Gold geschmolzen ist, werden 2 bis 3 Unzen Borax im geschmolzenen Zustande über die Oberfläche des Goldes ausgegossen. Wenn der Borax früher hinzugegeben wird, so wirkt er zu nachtheilig auf den unteren Theil des Schmelzgefässes, und wenn er im ungeschmolzenen Zustande hinzu käme, so würde das Gold erstarren.. Die Thonröhre, welche

---

1) Jahresbericht 1869 p. 123; 1870 p. 101.

2) Chemic. News 1871 Nr. 520 p. 324; Berg- und hüttenm. Zeit 1872 p. 8; Polyt. Centralbl. 1872 p. 512.

bestimmt ist, das Chlor dem geschmolzenen Golde bis auf den Boden zuzuführen, wird nun eingebracht. Es ist nothwendig, den unteren Theil dieser Röhre sehr vorsichtig anzuwärmen, und zwar 10 Minuten vorher, ehe sie mit dem geschmolzenen Golde in Berührung kommt, weil man sonst Gefahr läuft, dass dieses umher geschleudert wird. In dem Augenblicke der Berührung des Goldes mit der Röhre wird die Schraube des Quetschhahnes im Gasleitungsrohre gelöst, so dass nur eine kleine Quantität Gas durch die Röhre dringt, und damit verhütet wird, dass irgend etwas von dem Metall sich in der Röhrenöffnung ansetzt; diese wird nun nach und nach immer tiefer in das geschmolzene Gold eingetaucht, wo sie durch kleine Gewichte niedergehalten werden muss, die am oberen Ende der Röhre angebracht sind. Der Hahn wird jetzt ganz geöffnet, und man hört nun das Gas in dem geschmolzenen Metall Blasen werfen, was indess ganz ruhig und ohne dass sich Kügelchen über das Gefäss erheben, verläuft. Von Zeit zu Zeit muss man dem Gasentwickler hinreichend Chlorwasserstoffsäure zuführen, um eine angemessene Entwickelung des Chlors zu unterhalten. Die allgemeine Regel geht dahin, 1 Quart Säure von 1,15 specifischem Gewicht auf je 10 Unzen Silber, die in der zu behandelnden Legirung enthalten sind, zu verwenden. Die Säule der Flüssigkeit in der Sicherheitsröhre gewährt ein gutes Mittel, den Gang des Processes zu beurtheilen, wie denn auch das Fallen der Flüssigkeit in der Röhre eine Unregelmässigkeit anzeigt, z. B. eine lecke Stelle oder einen Bruch in der Leitungsröhre. Mit 16 bis 18 Zoll in der Sicherheitsröhre correspondirt und balancirt 1 Zoll Gold in dem Reinigungstiegel. Wenn das Chlor zuerst in das geschmolzene Gold eintritt, sind Dämpfe zu sehen, die aus den Löchern in dem Tiegeldeckel aufsteigen; diese bestehen indessen nicht aus Chlorsilber, sondern aus flüchtigen Chloriden von Blei, Antimon etc. Nach längerer oder kürzerer Zeit, je nach der Menge der vorhandenen Unreinigkeiten des Goldes, hört das Entweichen dieser Dämpfe auf. So lange irgend eine merkliche Quantität Silber in dem geschmolzenen Golde vorhanden ist, wird alles oder nahezu alles Chlor absorbirt; nur sehr wenig entweicht und geht damit für den Process verloren; auch hat man gefunden, dass, je besser die Ergänzung des Chlors bewerkstelligt wird, desto schneller die Operation sich vollendet. Es ist ein merkwürdiger Umstand, dass, obgleich beim Zähemachen durch ätzendes Sublimat diese Substanz nur auf die Oberfläche des Goldes gebracht wird, dennoch die ganze Masse desselben durch diesen Process Zähigkeit erlangt. Beim Gebrauche des Chlors ist es dagegen sehr wesentlich, dass das Gas bis zum Boden hinab wirkt. Sobald die Operation nahezu beendigt ist, werden Rauchsäulen von dunklerer Farbe beobachtet, als diejenigen, welche beim Anfange zur Erscheinung kamen, und das Ende der Reinigung wird durch eine ganz besondere Flamme oder einen leuchtenden Dunst von bräunlich gelber Farbe angezeigt (veranlasst durch das Entweichen des freien Chlors), welche man sehen kann, wenn man den Pflock öffnet, der ein kleines Loch im Deckel des Schmelzgefässes schliesst. Dies ist indess für sich allein noch nicht als hinreichendes Zeichen zu betrachten; der Process ist nicht eher vollkommen beendigt, als bis jene Flamme einem Stücke von einer weissen Thonpfeife oder einer anderen ähnlichen Substanz

welches auf Augenblicke derselben ausgesetzt wird, eine ganz eigenthümliche röthlich- oder bräunlichgelbe Farbe mittheilt; so lange eine andere Farbe an diesem Gegenstande erscheint, ist die Reinigung noch nicht beendigt. Wenn diese Erscheinungen beobachtet sind (bei Gold, welches etwa 10 Proc. Silber enthält, gewöhnlich in $1^1/_2$ Stunden nach Einführung des Chlors), so wird die Zuführung des Gases abgeschlossen und die Entfernung der Schmelzgefässe vom Feuer bewerkstelligt. Der Tiegel wird nun aus seiner Umhüllung gehoben und bleibt mit seinem Inhalte etwa 7 Minuten lang stehen, bis das Gold völlig erstarrt ist. Das Chlorsilber, welches noch länger flüssig bleibt, wird dann in eiserne Formen ausgegossen. Hiernach kippt man den Tiegel auf einer eisernen Platte um, so dass der noch rothglühende Goldklumpen in der Gestalt eines Kegels aus dem Tiegel fällt; dieser wird dann leicht abgeputzt und noch zischend in eine concentrite Lösung von gewöhnlichem Kochsalz geworfen, damit er vom anhängenden Chlorsilber ganz befreit werde. Eine Legirung, welche ursprünglich 89 Proc. Silber und 1 Proc. unedle Metalle enthielt, wird durchschnittlich einen Kuchen geben, dessen Gewicht mit etwas anhängendem Borax 16 Unzen für jede 100 Unzen, die in Arbeit genommen wurden, beträgt. Es ist nothwendig, die Formen, in welche das Chlorsilber ausgegossen wird, vorsichtig zu trocknen und anzuwärmen, da die geringste Feuchtigkeit dasselbe veranlassen würde, heftig zu spritzen, so lange es noch Rothglühhitze hat, was grosse Gefahr für die Umstehenden herbeiführen kann. Bei gehöriger Vorsicht wird dies zwar niemals vorkommen, indess muss dennoch die erforderliche Aufmerksamkeit auf diesen Punkt verwendet werden, da sich leicht ein sehr leichtschmelziges Eisenchlorid in der Form bildet. Das Gold ist nun frei und erfordert ein nochmaliges einfaches Umschmelzen, um in Formen ausgegossen zu werden. Wie oben erwähnt, sind alle diese Operationen leicht auszuführen, so dass etwa 2000 Unzen Gold per Tag in drei gewöhnlichen Schmelzöfen gereinigt werden können; 98 Procent der ursprünglich in Behandlung genommenen Legirung sind nun als vollkommen gereinigt anzusehen. Die übrigen 2 Proc. bleiben mit dem Chlorsilber verbunden, theils in metallischem Zustande, theils in einem Zustande der Verbindung mit Chlor und wahrscheinlich Silber. Um das Chlorsilber von dem beigemengten Golde (welches mechanisch damit gemengt und gleichzeitig ausgestossen ist) zu befreien, schmilzt man es in einem mit Borax versehenen Schmelzgefässe unter Zusatz von 8 bis 10 Proc. metallischem Silber, giesst es aus und walzt es dann bis zu einer Dicke von $^1/_8$ Zoll aus. Das Goldchlorid wird in dieser Weise auf Kosten des metallischen Silbers reducirt und Chlorsilber gebildet, während das freigewordene Gold sich senkt und zu einem Klumpen auf dem Boden des Schmelzgefässes zusammenschmilzt. Sobald das Ganze durch und durch geschmolzen ist, wird das Gefäss aus dem Ofen entfernt, 10 Minuten ausserhalb desselben hingestellt und dann das noch flüssige Chlorsilber in grosse eiserne Formen so ausgegossen, dass Schwarten von angemessener Dicke für die nächste Operation, die Reduction zu Metall, entstehen. Nach der Schmelzung der Chloride hängt der inneren Wand des gebrauchten Tiegels eine eigenthümliche schwammige Masse in kleinen Quantitäten an, die wahrscheinlich aus Silberchlorür besteht und jedes

l noch einen geringen Goldgehalt zeigt, weshalb man Sorge trägt, sie von 1 auszugiessenden Chloriden abzuschöpfen, um zu verhüten, dass dieser dhaltige Schwamm niederfalle und sich mit jenen mische. Die Schmelzung Chloride mit metallischem Silber entfernt nicht jede Spur von Gold; aber nn bei geeigneter Sorgfalt der im Silber verbleibende Goldgehalt nicht le 3 Theile auf 10000 oder etwa nur 2 Grain Gold in jedem Pfund Silber roy) beträgt, so ist doch diese Quantität zu gering, um mit Vortheil aus- rogen zu werden. Die Schwarten von Chlorsilber werden ohne Schwierig- it durch Platten von geschmiedetem Eisen oder Zink auf gewöhnlichem ege reducirt; sehr zweckmässig ist hierzu der schon früher beschriebene pparat von A. Leibius[1]).

Ausser der Abscheidung und Wiedergewinnung des Silbers hat man rch den beschriebenen Process auch noch einen anderen höchst wichtigen veck erreicht. Ein sehr grosser Theil des australischen Goldes, ganz be- nders des durch Amalgamation aus Quarzgängen gewonnenen) ist mehr oder eniger brüchig, ein Zustand, der in der Regel der Anwesenheit von kleinen uantitäten Blei oder Antimon zugeschrieben werden muss, welche die oldbarren ganz untauglich für die Münze und sonstige weitere Verarbeitung achen, bis sie einem Processe unterworfen sind, der ihre Zähigkeit herstellt. ie Methoden, welche gewöhnlich zu diesem Processe angewendet werden, nd entweder Schmelzung mit Salpeter und Borax, Schmelzung mit Kupfer- xyd oder Hinzufügung von Sublimat (Quecksilberchlorid) zu dem geschmol- enen Gold. Die beiden ersten dieser Methoden sind mühsam auszuführen, ich leiden die Tiegel von der corrodirenden Wirkung, und die letzte Methode t höchst verwerflich wegen der dichten und der Gesundheit nachtheiligen ämpfe, welche sie erzeugt. In Victoria wird dieser Umstand als sehr wichtig etrachtet, so dass der Municipalrath von Melbourne sich veranlasst gesehen at, die Unionsbank durch ein Gesetz zu zwingen, die Uebelstände zu besei- gen, welche durch ihr Gold-Schmelz-Etablissement hervorgerufen wurden. as Durchleiten des Chlors durch das geschmolzene Gold wird als das beste littel angesehen, die vollständige Zähigkeit desselben ohne Entstehung der hädlichen Quecksilberdämpfe zu bewirken. Bei der metallurgischen Be- andlung der edlen Metalle findet immer einiger Verlust statt; der durch den hlorprocess entstehende Verlust ist nur gering und beträgt durchschnittlich 9 Theile von 100,000 Theilen der behandelten Legirung, was sehr bedeu- end weniger ist, als sich ergeben würde, wenn das Zähemachen einer gleichen oldquantität mit Aetzsublimat in der gewöhnlichen Weise geschähe. Der erlust an Silber hat 240 Theile von 100,000 Theilen behandelter Legirung etragen, die ursprünglich 10 Proc. Silber enthielt. Es ist kein Zweifel vor- anden, dass ein beträchtlicher Theil von beiden Verlusten bei weiterer Be- andlung der Schmelzgefässe und der Asche nach der Operation wieder zu rlangen sein würde; auch hat man gefunden, dass durch erlangte grosse Ge- chicklichkeit in der Manipulation der Silberverlust verhältnissmässig sehr ver- indert werden kann. Beim Reinigungsprocess im grossen Maassstabe, wenn

1) Jahresbericht 1870 p. 108.

[redacted]

das Gold z. B. 10 Proc. Silber enthält, sind die Kosten der Operation nur unbedeutend; aber sie sind abhängig von der Quantität des Silbers, welches in der zu verarbeitenden Legirung enthalten ist. In England, wo Salzsäure ein Abfallprodukt der Sodafabriken ist, und alle Apparate wohlfeiler sind, stellten sich die Kosten des Goldreinigens nach dieser Methode verhältnissmässig geringer. Die Feinheit des durch diesen Process geläuterten Goldes variirt von 991 bis 997 in 1000 Theilen und beträgt im grossen Durchschnitt 993,5 Tausendstel oder 23 Karat $3^3/_8$ Grain. Die übrigen $6^1/_2$ Tausendtheile sind Silber; daher stellt sich dieser Process sehr günstig im Vergleich mit jedem anderen jetzt bekannten praktischen Process der Art; keiner davon giebt weniger Silberverlust als dieser bei der Darstellung des feinen Goldes. Das bei dieser Methode des Feinens erfolgende Silber ist zähe, aber seine Qualität variirt etwas, dem Golde entsprechend, mit welchem es ursprünglich verbunden war. Wenn die zu bearbeitende Legirung viel Kupfer enthält, so bleibt der grössere Theil davon bei dem erfolgenden Silber; die übrigen Metalle werden aber alle nahezu verflüchtigt. Die Feinheit des bis jetzt erfolgten Silbers variirt von 918,2 bis 992,0 in 1000 Theilen; der Durchschnitt stellt sich auf 965,6. Die Analyse solchen Silbers wies folgende Bestandtheile nach:

Silber	972.3
Kupfer. . . .	25,0
Gold . . . ,	2,7
Zink und Eisen .	Spur
	1000,0

Kupfer.

Die Gewinnung des Kupfers aus den Röstrückständen kupferhaltiger Pyrite in England, über welche im vorigen Jahre[1]) bereits Notizen gegeben wurden, ist nun von H. Wedding u. Ulrich[2]) in eingehender Weise geschildert worden. Wir theilen die wichtige Arbeit im ausführlichen Auszuge mit. Seit einer Reihe von Jahren schon hatte man in England die Aufmerksamkeit auf die Gewinnung des Kupfers gerichtet, welches in den zur Schwefelsäuregewinnung benutzten Schwefelkiesen in wechselnden, oft sehr geringen Mengen enthalten ist. Das Kupfer findet sich in den gerösteten Kiesen theils im Zustande des unzersetzten Schwefelkupfers, theils als schwefelsaures Salz, theils als Oxyd. Anfangs beschränkte man sich darauf, das vorhandene schwefelsaure Kupfer nur durch Wasser auszulaugen, aber so lange man diesen Weg einschlug, stellte sich die Gewinnung nirgends als rentabel heraus. Man liess daher bald wieder die Rückstände unbenutzt liegen, oder verwendete sie als Zuschlag beim Verschmelzen kieselsäurereicher Kupfererze im Flammofen und richtete das Bestreben hauptsächlich darauf,

1) Jahresbericht 1871 p. 134.

2) Wedding u. Ulrich, Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preussischen Staat. Berlin 1871. XIX. p. 298—316.

die Schwefelsäurefabrikation zu verbessern, um einen möglichst grossen Theil des in den rohen Kiesen enthaltenen Schwefels nutzbar zu machen. Indessen gerade die sehr vollkommene Abröstung, zu welcher man allmälig gelangte, führte von Neuem auf Versuche, das Kupfer zu gewinnen. Man ging dazu über, das in den nur noch wenig schwefelhaltigen Rückständen von der Schwefelsäurefabrikation enthaltene Kupfer durch Röstung mit Chlornatrium in ein in Wasser lösliches Chlorsalz überzuführen. Die Erfolge entsprachen ganz den Erwartungen, und innerhalb des Zeitraumes von kaum 10 Jahren hat sich eine grossartige Industrie ausgebildet, welche auf etwa 20 Anlagen ungefähr 250000 Tonnen (à 20 Ctr.) abgerösteter kupferhaltiger Schwefelkiese verarbeitet und daraus 10000 Tonnen Kupfer gewinnt. Bekanntlich waren die chemischen Fabriken Englands 1838 durch Handelsverträge gezwungen worden, von der Benutzung des sicilianischen Schwefels zur Schwefelsäuredarstellung abzusehen, und dadurch war der Benutzung der Schwefelkiese zu demselben Zwecke die Bahn gebrochen worden. Seitdem ist der Verbrauch von diesem Minerale fortwährend gestiegen, so dass im Ganzen gegenwärtig etwa 350,000 Tonnen jährlich verbraucht werden. Zunächst suchten die chemischen Fabriken sich ihren Bedarf an Schwefelkies aus den Gruben von Cornwall und Irland (namentlich Wicklow) zu verschaffen. Aber obwohl diese auch jetzt noch Schwefelkiese liefern, so genügt doch ihre Produktion bei Weitem nicht mehr für die sich immer mehr ausdehnende Schwefelsäure- und Sodafabrikation. Etwa seit dem Jahre 1853 hat man angefangen, Schwefelkiese aus Spanien, wo namentlich die Tharsis Sulphur and Copper Company einen reichen Grubenbesitz hat, und Portugal, wo die Gruben San Domingos hervorragende Bedeutung haben, einzuführen. Ausserdem liefert auch Schweden, Norwegen und Deutschland (z. B. Meggen in Westfalen) Schwefelkiese nach England. Die spanischen und portugiesischen Schwefelkiese werden in allen Korngrössen, von centnerschweren Stücken bis zum feinsten Staube, gemischt, von den Schiffen aus angeliefert. Es ist ein dichtes, ziemlich homogenes Mineral, in dem man nur geringe Mengen von erdigen Beimischungen bemerkt; der Kupfergehalt scheint ziemlich gleichmässig durch die ganze Masse vertheilt zu sein, wenigstens ist es bei den meisten Stücken selbst mit der Lupe unmöglich, einzelne Kupferkiespartieen zu erkennen. Diese Kiese sind ziemlich spröde und zerspringen unter dem Hammer leicht in Stücke mit oft muschligen Bruchflächen.

Eine von Claudet in dem „Journal of the Chemical Society“ von 1868 mitgetheilte Analyse eines solchen spanischen Kieses, die annähernd die Zusammensetzung des importirten Haufwerks repräsentiren dürfte, hat ausser Spuren von Gold, Silber, Kobalt, Nickel, Mangan, Antimon, Wismuth und Thallium folgende Bestandtheile ergeben.

Schwefel	48,90	Proc.
Arsen	0,47	-
Eisen	43,55	-
Kupfer	3,10	-
Zink	0,35	-
Blei	0,93	-
Kalk	0,20	-

Bergart	0,73	-
Feuchtigkeit	0,70	-
Sauerstoff und Verlust	1,07	-

Alle diese Kiese werden zunächst in die Schwefelsäurefabrik gebracht, wo sie in Kiesbrennern abgeröstet werden und wo man aus ihnen durch Schwefelsäuredarstellung den Hauptgewinn zieht. Die abgebrannten Erze (burnt ore) werden den von den Schwefelsäurefabriken meistens räumlich und geschäftlich getrennten Kupferextractionsanstalten übergeben, welche wiederum ihre vom Kupfer und Silber befreiten Rückstände (purple ore oder blue billy genannt) zum grössten Theile an Eisenhütten abtreten. Für die vollständigste Gewinnung und Ausnutzung der im rohen Kiese enthaltenen Substanzen ist es von grösster Wichtigkeit, dass die drei genannten Industriezweige, die Schwefelsäurefabrikation, die Kupfer- und Silberextraction und die Eisengewinnung, sich gegenseitig in die Hände arbeiten. Denn wenn in den Schwefelsäurefabriken die Austreibung des Schwefels nicht bis zu einem gewissen Grade erreicht wird, so ist die Kupferextraction mit so grossen Schwierigkeiten verknüpft und erfordert einen so grossen Aufwand an Material und Zeit, dass sie nicht mehr rentabel bleibt. Andererseits ist ein durch die Extraction nicht genügend entschwefeltes und von seinem Kupfergehalte hinreichend befreites Erz für die Eisenindustrie ohne Werth.

A. Abröstung der rohen Kiese in Schwefelsäurefabriken. Die Röstung der kupferhaltigen Schwefelkiese scheint gegenwärtig nirgends mehr in Kilns, sondern nur noch in sogenannten Kiesbrennern zu geschehen. Die dicken Kiesstücke werden zuvörderst von Steinbrechmaschinen in Stücke von 2 bis höchstens 5 Centim. Durchmesser gebrochen. Nachdem das Erz den Steinbrecher passirt hat, wird es durch Rätter in Kerne und Klein sortirt. Letzteres wird wieder durch Siebtrommeln in zwei Haufwerke geschieden, von denen das Gröbere Graupen von etwa 13 Millim. Durchmesser bildet. Das Mittelgut wird nach jeder Besetzung des Kiesbrenners in kleinen Quantitäten auf das gröbere Erz geworfen und so vollständig consumirt. Dagegen wird das Feinere auf einer Kollermühle ganz fein gemahlen, dann mit Wasser zu einem steifen Brei angemacht und so zu Kugeln oder Kuchen geformt, die man auf den Kiesbrennern trocknet und dann für sich allein in denselben Oefen wie gröbere Erzstücke behandelt.

Die Kiesbrenner sind wenig nach unten verengte vierseitige, niedrige Schachtöfen, welche unten durch einen Rost von beweglichen Eisenstäben abgeschlossen sind. Unter dem letzteren befindet sich noch ein Sammelraum für die abgerösteten Kiese. Oben sind die Ofenschächte mit einem doppelten Gewölbe bedeckt, welches einen, mehreren Oefen gemeinschaftlichen Canal bildet. Die durch die Röstung gebildete schweflige Säure tritt durch eine, über jedem Ofen gelegene Oeffnung im unteren Gewölbe in den Canal zwischen diesem und dem oberen Gewölbe. Gewöhnlich sind zwei Reihen von je acht Oefen mit ihren Rückseiten an einander gelegt. Die in zwei den beiden Reihen entsprechende Canäle entweichende schweflige Säure wird am Ende der Ofenreihe in die allen sechzehn Oefen gemeinschaftliche Kammer geleitet, in welcher die Salpetersäure entwickelt wird, und strömt

von hier in die Bleikammern. Die Salpetersäure entsteht in einem, von Ziegelsteinmauern umschlossenen, eisernen Troge aus Salpeter und Schwefelsäure. Der Trog hat ein zweites Gefäss unter sich, um für den Fall des Zerspringens und Durchgehens keine Verluste zu haben. Er ragt mit dem einen Ende aus dem Gemäuer hervor und ist hier mit einer verschliessbaren Oeffnung zum Ablassen des geschmolzenen schwefelsauren Natrons versehen. Der Chilisalpeter wird durch eine Trichtervorrichtung im Gewölbe von Zeit zu Zeit in den eisernen Trog herabgelassen, und die zur Entwickelung der Salpetersäure erforderliche Schwefelsäure fliesst aus einem Reservoir in einer ebenfalls durch das Gewölbe gehenden Trichterröhre in den Salpetertrog. Der Horizontalschnitt der Ofenschächte variirt. Er hatte z. B. auf der Fabrik des Herrn Muspratt zu Widnes bei Liverpool Dimensionen zwischen 1,2 und 1,7 Meter im Quadrat. In den kleineren Oefen wurden in 24 Stunden 250 Kilogramm, in den grösseren 350 Kilogramm Schwefelkies abgeröstet, und man verbrauchte 8 Proc. des zur Ausnutzung kommenden Schwefels an Salpeter. Gay-Lussac'sche Apparate sind meist vorhanden, aber ihre Benutzung ist von den jedesmaligen Salpeterpreisen abhängig. Der Rost der Kiesbrenner besteht aus 24 quadratischen Eisenstäben von ungefähr 4 Centimeter Dicke, welche mit cylindrischen Theilen auf drei Trägerbalken ruhen und durch einen Schlüssel einzeln um ihre Axe gedreht werden können. Der Zwischenraum zwischen je zwei Roststäben beträgt je nach der Lage der Kanten derselben 32 bis 52 Millim. Beim Drehen der Roststäbe fällt das zunächst auf ihnen liegende, bereits abgebrannte Erz in den unteren Sammelraum, von wo es von Zeit zu Zeit entfernt wird. Die Arbeitsseite der Kiesbrenner ist mit einer Eisenplatte bekleidet, welche als Ankerplatte dient und die mit gut schliessenden Thüren versehenen Arbeitsöffnungen enthält. Diese letzteren bestehen aus einem oberen Einsatzthor, unter dem sich bei den grösseren Oefen drei kleinere, durch Schieber verschliessbare Thore zum Aufbrechen des Erzes befinden, die aber selten benutzt werden. Darunter liegt ein breites Thor, welches mit einer in Charnieren hängenden, nach unten fallenden Klappe zu verschliessen ist und beim Drehen der Roststäbe geöffnet werden muss. Hierunter folgt eine mitunter mit stellbaren Luftöffnungen versehene Thür, durch welche das abgebrannte Erz aus dem Ofen geschafft wird. Die Eisenbekleidung der kleineren Oefen ist etwas einfacher. Die angemessene Höhe der Erzschicht muss für jede Sorte Schwefelkies ausprobirt werden. Er liegt selten über 60 bis 80 Centim. hoch im Ofen, da man bemüht ist, die Abröstung des Kieses bei möglichst niedriger Temperatur zu bewerkstelligen.

Man giebt auf den Schwefelsäure-Fabriken an, den Schwefelgehalt durchschnittlich bis auf 2 Proc. hinabzubringen. Auf den Kupferextractionswerken jedoch behauptete man, selten ein Erz mit weniger als 3 bis 4 Proc. Schwefel zu erhalten, ja bisweilen sogar bis 6 Proc. Schwefel übernehmen zu müssen. Uebrigens steht es fest, dass die Besitzer der Kupferextractionshütten sehr grossen Werth auf ein ganz bestimmtes Verhältniss zwischen dem Schwefel und Kupfergehalt der ihnen zugehenden Rückstände legen und Henderson giebt es als eine Hauptbedingung für das Gelingen des Extractionsprocesses an, dass das Erz nur die gleiche oder höchstens $1^1/_2$fache Menge seines

Kupfers an Schwefel enthalten dürfe. Nach J. A. Phillips hat der abgeröstete Kies von San Domingo folgende Zusammensetzung:

Schwefel	3,66 Proc.
Arsen	0,25 -
Eisen	58,25 -
(= 83,0 Proc. Eisenoxyd)	
Kupfer	4,14 -
Zink	0,37 -
Kobalt	Spur -
Blei	1,24 -
Kalk	0,25 -
Unlösliches	1,06 -
Feuchtigkeit	3,85 -
Sauerstoff und Verlust .	26,93 -

Proben gerösteter Schwefelkiese, welche theils zu Widnes bei Herrn Phillips (a), theils zu Newcastle auf der Hütte der Bede Company (b) von den Verf. entnommen wurden, ergaben bei der Untersuchung im Laboratorium zu Oker folgende Resultate:

	Schwefel		Kupfer	
	a	b	a	b
Ueberhaupt	4,12 Proc.	3,75 Proc.	4,08 Proc.	5,75 Proc.
Davon mit Wasser zu extrahiren . . .	43 -	37 -	46 -	26,1 -
Darnach mit Salzsäure zu extrahiren . .	55 -	59 -	22,2 -	13,3 -
Im Rückstande	2 -	4 -	31,8 -	60,6 -
	100 Proc.	100 Proc.	100 Proc.	100 Proc.

Die abgerösteten Kiese zeigen nur sehr selten Spuren von Sinterung, meistens haben die Stücke aussen ein erdiges Ansehen. Auch sieht man an solchen Stücken, die bei der Röstung nicht zertrümmert wurden, dass sie Risse bekommen haben, die mehr oder minder tief eindringen, wodurch es fast den Anschein gewinnt, als ob die Stücke voluminöser geworden wären. Beim Zerschlagen etwas dickerer Stücke bemerkt man nicht selten kleine Kerne von zusammengeschmolzenen unzersetzten Schwefelmetallen, welche härter sind, als die sie umgebende oxydische Rinde.

B. Kupferextractionsprocess. Das gebrannte Erz wurde früher als Zuschlagserz bei dem Verschmelzen sehr kieselsäurereicher Kupfererze benutzt, doch werden jetzt so bedeutende Mengen davon producirt, dass es auf diese Weise bei Weitem nicht mehr zu verwerthen wäre. Da nun die Verhüttung desselben für sich durch den Schmelzprocess des geringen Kupfergehaltes wegen sehr wenig lohnend sein würde, so ist es als ein wichtiger Fortschritt anzusehen, dass man die grosse Menge Kupfer, welche in dem entschwefelten Erze sonst nutzlos liegen bleiben würde, jetzt durch das Extractionsverfahren auf eine leichte und billige Weise gewinnen kann, und dabei noch ein in der Eisenindustrie zu verwendendes Nebenproduct erzeugt. Das Verfahren be[illegible]emeinen darin, dass das entschwefelte und gemahlene Erz mit [illegible]en Menge Steinsalz geröstet, dadurch das Kupfer in Verbin[illegible]sächlich Chloride) übergeführt wird, welche in Wasser löslich

sind; diese dann mit warmem, mitunter angesäuertem Wasser extrahirt werden, und das aus den erhaltenen Laugen niedergeschlagene Kupfer durch den Schmelzprocess in verkäufliches Product umgewandelt wird. Die verschiedenen Manipulationen dieses Verfahrens wurden auf fünf verschiedenen Werken theils in der Nähe von Liverpool, theils bei Newcastle am Tyne studirt.

a) Zerkleinerung der Erze. Die von den Schwefelsäurefabriken kommenden Erze müssen, bevor sie dem Extractionsprocesse unterworfen werden können, zerkleint werden. Auf den besuchten Extractionswerken geschah dies durch Walzwerke oder Kollermühlen; nur auf einem Werke walzte man erst vor und pulverisirte dann bis zur erforderlichen Feinheit unter Kollergängen. Um eine innige Mengung des Erzes mit dem Salze zu erzielen, wird das in den Erzmagazinen abgestürzte Erz gleich hier lagenweise mit Salz überschüttet und so gemöllert dem Zerkleinerungsapparate übergeben. Der Salzzusatz ist auf den verschiedenen Extractionswerken, welche, wie man sagte, dieselben Erze verarbeiteten, ein verschiedener und schwankt zwischen 15 Proc. und 20 Proc. Auffallender Weise betrug derselbe da, wo man behufs der Silberextraction wohl den höchsten Salzverbrauch erwarten müssen, nur 17 Proc. Diese Differenzen scheinen wesentlich in der mehr oder minder grossen Sorgfalt begründet zu sein, mit welcher der Röstprocess ausgeführt wird. Für vierprocentige Erze mit dem entsprechenden Schwefelgehalte dürfte, wenn von der Silbergewinnung abgesehen wird, bei sorgfältig geleiteter Arbeit eine Beimischung von 15 Proc. Salz genügen. Auf einigen Werken mischte man gleich das ganze, für eine erfolgreiche Extraction erforderliche Salzquantum dem Erze bei, auf anderen Werken reservirte man einen kleineren oder grösseren Theil des Salzes, um denselben im Verlaufe des Rostprocesses nach Bedarf noch hinzuzufügen. Das angewendete Salz war vorzugsweise rohes Steinsalz und nur die Hüttenwerke in der Nähe von Liverpool benutzten zum Theil neben Steinsalz den von Salinen billig zu beziehenden Pfannenstein. Das mit dem Kochsalze fein gemahlene Erz wird nun in bestimmte Posten abgewogen und in Hunden zu den Röstöfen gelaufen, und zwar meist auf einer Bahn, welche in einem höheren Niveau liegt, so dass man das Erz aus dan Hunden sofort in die im Ofengewölbe angebrachten Trichter stürzen kann. Wo es das Terrain nicht gestattete, die Zerkleinerungsmaschine höher zu stellen, als die Röstöfen, da waren besondere Gichtaufzüge vorhanden, auf denen die beladenen Hunde bis zur Höhe der über den Röstöfen liegenden Schienen gehoben wurden.

b) Röstöfen. Die Oefen, in denen die chlorirende Röstung vorgenommen wird, sind stets Flammöfen, aber dieselben haben ziemlich abweichende Constructionen. Zu Widnes und St. Helens in der Nähe von Liverpool stehen oblonge Gasflammöfen in Anwendung. Auf den Werken der Tharsis Sulphur and Copper Company zu Widnes und Newcastle röstet man in Muffelflammöfen, und endlich gebraucht man auf dem Werke der Bede-Metal-Company bei Newcastle runde Flammöfen mit beweglichem Herde und directer Feuerung. Die Gasflammöfen sind ohne Zweifel die vollkommenste Art der hierher gehörigen Röstöfen. Auf dem Werke des Herrn Phillips zu Widnes sind acht solcher Röstöfen vorhanden, welche

durch drei ausserhalb der Rösthütte angelegte Generatoren mit Kohlenoxydgas versorgt werden. Dasselbe wird durch Verbrennung von Steinkohle auf einem sehr steil geneigten Treppenroste bereitet. Es strömt in zwei Canälen, welche unter der Sohle der in zwei Reihen angeordneten Oefen durch das Rösthaus hinlaufen, zu den Oefen. Vor jedem Ofen ist immer nur 1 Arbeiter beschäftigt, der 12stündige Schichten macht und in Accord nach der Menge des abgerösteten Erzes bezahlt wird. Jeder Ofen fasst 2250 Kil. Erz. Auf einem kleinen Kupferextractionswerk zu St. Helens bei Liverpool waren zwei den eben beschriebenen ganz ähnliche, nur etwas länger und schmäler gebaute Oefen mit zwei Längsseiten an einander gelegt. Eine andere, von der vorgehenden ganz abweichende Art von Röstöfen findet sich auf den Extractionswerken der Tharsis Sulphur and Copper Company zu Widnes bei Liverpool und bei Newcastle. Es sind dies Muffelflammöfen mit directer Feuerung.

Die dritte Art von Röstöfen, welche in der Hütte der Bede-Metal-Company in Hebburn bei Newcastle angetroffen wurde, besteht in Flammöfen mit directer Feuerung. Auf dem Werke des Herrn J. A. Phillips zu Widnes war es dem Verf. erlaubt, dem Röstprocesse von Anfang bis zum Ende beizuwohnen, und es wurden dabei die folgenden Beobachtungen gemacht, wobei zu bemerken ist, dass die genommenen Proben im Laboratorium zu Oker untersucht worden sind. Die Post bestand aus 2250 Kil. Erz, dem 17 Proc. Salz beigemischt waren. Nachdem dieselbe durch die 3 Oeffnungen im Ofengewölbe auf den Herd herabgelassen und hier ausgebreitet war, erhitzte man zunächst allmälig, bis an der Feuerbrücke schwache Rothgluth eintrat, wandte nach Verlauf einer Stunde und überliess dann das Erz bei Abschluss des Gases und bei geöffneten Luftcanälen sich selbst, so dass nach Verlauf von zwei Stunden kaum noch ein Glühen an der Feuerbrücke zu bemerken war. Eine Probe, welche nach einstündigem Verweilen der Post im Ofen genommen wurde, ergab, dass von dem Gesammtkupfergehalt

mit Wasser	auszuziehen waren . . .	54 Proc.
- Salzsäure	- - . . .	38 -
- Salpetersäure	- - . . .	8 -

Nach Verlauf von 3 Stunden war kein Glühen mehr wahrzunehmen, die Post war ganz dunkel und nun begann das eigentliche Arbeiten, zunächst mit einem 7 bis 10 Centim. breiten Spatel, wobei reichlich blaue Flammen zum Vorschein kamen. Eine nach dreistündigem Verweilen der Post im Ofen genommene Probe zeigte, dass vom Kupfergehalte

mit Wasser	51 Proc.
- Salzsäure	42 -
- Salpetersäure	7 -

zu extrahiren waren. Nur wenn die Temperatur zu sehr gesunken sein sollte, giebt man noch einmal schwaches Feuer bis zum beginnenden Glühen an der Feuerbrücke; jedoch ist dies stets ein Fehler und es sollte gleich zu Anfang die Temperatur hinreichend gesteigert sein und die Abkühlung so langsam erfolgen, dass ein Nachfeuern nicht nöthig wird. Beim Durcharbeiten des

es, welches immer häufiger und hauptsächlich mit Krahl (Harke) und
tze geschieht, entwickeln sich reichlich weisse Dämpfe und blaue Flammen-
eine. Ob dieselben bloss von verbrennendem Schwefel herrühren, oder ob
leicht Chlorverbindungen auf die Entstehung derselben von Einfluss sind,
nicht zu ermitteln. Das Krahlen wird mit kleinen Unterbrechungen fort-
tzt und stets in kurzen, stossartigen Zügen ausgeführt. Hierbei steigt
Temperatur des Röstguts, ohne dass Feuer gegeben wird, langsam in Folge
chemischen Reactionen, bis nach einiger Zeit eine schwache, dunkle
chrothgluth eintritt, während gleichzeitig die blauen Flammenscheine
s an Ausdehnung abnehmen und seltener werden. Bei der Abröstung
Erzpost, von welcher Proben genommen wurden, begann die Steigerung
Temperatur nach $4^3/_4$ Stunden bemerklich zu werden und erreichte nach
Stunde den oben beschriebenen Punkt. Eine Probe von dieser Zeit
b, dass vom Kupfergehalte

59 Proc. mit Wasser,
35 - - Salzsäure,
6 - - Salpetersäure

xtrahiren waren. Die blauen Flammenscheine traten von nun an nur beim
rühren des Erzes und nicht mehr über so grosse Stellen verbreitet auf.
beständigem Luftzutritt und unter fortgesetztem Krahlen blieb die Tem-
tur im Verlaufe einer weiteren Stunde ziemlich constant und es war die
ptaufgabe des Rösters, dahin zu arbeiten, dass die Erhitzung des Röst-
s eine gleichmässige wurde, und dass nicht einzelne Stellen stärkere blaue
nmenscheine zeigten, als andere. Die letzteren nahmen übrigens während
er Zeit fortwährend ab und nach Verlauf von $6^1/_2$ Stunden sah man die-
en nur noch beim Umrühren auf einige wenige kleine Punkte beschränkt.
Flammenerscheinung und die Farbe des Röstgutes, welche jetzt ein schwach
liches Grau angenommen hat, geben die practischen Anhaltspunkte zur
rtheilung der Gare. Es wurde jetzt Probe genommen. Während der
ersuchung derselben wurde noch einmal gewandt, und da die Probe die
ndigung des Röstprocesses ergab, wurde das nun $6^3/_4$ Stunden im Ofen
ndliche Erz aus demselben ausgezogen. Eine mitgenommene Probe zeigte,
vom Kupfergehalte nunmehr

75 Proc. mit Wasser,
20 - - Salzsäure,
5 - - Salpetersäure

xtrahiren seien. Es waren mithin 3 Proc. des gesammten Kupfergehaltes
einem in Wasser und Salzsäure unlöslichen in einen löslichen Zustand
rgeführt, und, was das Wichtigste ist, 22 Proc. des Kupfergehaltes aus
nur in Säure löslichen Zustande in einen wasserlöslichen übergeführt.
Schwefelgehalt im Auszuge mit Wasser (α) und dem mit Salzsäure (β)
ält sich bei den vier Proben:

$\alpha : \beta$
1) 2,1 : 1,
2) 2,4 : 1,
3) 3,9 : 1,
4) 4,7 : 1,

lich hat eine stetige Zunahme der Schwefelsäure in dem Wasserauszuge

bis gegen das Ende des Processes hin stattgefunden. Proben des fertig gerösteten Erzes von verschiedenen Werken beweisen übrigens, wie ungleichmässig der Process ausgeführt wird, gleichzeitig aber auch, dass mit der sorgfältigsten Arbeit die besten Resultate erlangt werden. Von den folgenden Proben ist Nr. 1 von einer normalen Röstung von Phillips' Werk zu Widnes, Nr. 2 von St. Helens, Nr. 3 von dem Tharsis Werk bei Widnes, Nr. 4 von dem der Bede Company bei Newcastle.

	Mit Wasser	Mit Salzsäure	Mit Salpetersäure	Vom Schwefel-Gehalte sind im wässrigen Auszuge
	ist Kupfer zu extrahiren			
1)	88 Proc.	9 Proc.	3 Proc.	85 Proc.
2)	47 -	49 -	4 -	76 -
3)	78,4 -	18,4 -	3,2 -	87 -
4)	86 -	10,2 -	3,8 -	88 -

Gut eingeübte Arbeiter sollen es ohne Schwierigkeit erreichen, ihre Charge in 6 Stunden fertig zu rösten; die längere Dauer der beobachteten Röstung war durch einen Arbeiterwechsel während derselben herbeigeführt und durch zu schwaches Feuern des ersten Arbeiters bedingt worden. Demnach können in einem Ofen in 24 Stunden 4 Chargen oder 9 Tonnen Erz abgeröstet werden, und es liegt im Interesse der Arbeiter, möglichst aufmerksam und fleissig zu sein, da sie nach dem Quantum des abgerösteten Erzes bezahlt werden. Nach allen Beobachtungen über den Verlauf des Röstprocesses scheint die Aufgabe des Rösters die zu sein, zunächst das Röstgut zu erhitzen und dadurch die chemischen Reactionen einzuleiten, dann aber dieselben bei möglichst niedriger Temperatur bis zum Ende zu unterhalten und gleichmässig durch das ganze Erzquantum zu verbreiten. Sehr wesentlich soll es sein, das Erz nie länger im Ofen zu lassen, als durchaus erforderlich ist. Wenn die Erfüllung dieser Aufgabe einerseits durch die wenigstens 13 bis 15 Cent. hohe Erzschicht im Ofen erschwert wird, so scheint andererseits eine hohe Erzschicht, in der auch durch Bodenerhitzung der Chlorationsprocess rege gemacht ist, günstig für den Verlauf desselben zu sein, weil die im Erze aufsteigenden Gase um so mehr Gelegenheit finden, mit dem zu chlorirenden Erze in Berührung zu kommen. Ueber die Beendigung eines Röstprocesses entscheidet ein von dem Arbeiterpersonal unabhängiger Aufseher nach dem Ausfall einer rasch angestellten Untersuchung. Ein Nachsatz von Salz ist auf mehreren Werken Regel. Auf dem Werke der Bede Company setzt man häufig Salz nach; auf dem Tharsis Werke bei Newcastle mischt man zunächst nur 12 Proc. Salz zum Erze und röstet es damit 9 Stunden lang; dann fügt man noch 8 weitere Procent hinzu und röstet damit in 3 Stunden fertig. Erze mit einem höheren Kupfergehalte als 4 Proc. werden zur Zeit in England überall nicht durch den Extractionsprocess zu Gute gemacht, und Niemand vermochte über die Verarbeitung von Erzen mit höherem Kupfergehalte nach dieser Methode Auskunft zu geben und Erfahrungen mitzutheilen. Nur auf dem Bede Werke glaubte man festgestellt zu haben, dass schon Erze mit 6 Proc. Kupfer wegen des erforderlichen Aufwandes an Salz, Kohlen und Arbeitslohn und wegen der verhältnissmässig höheren Bezahlung des Kupfers in solchen Erzen nicht mehr mit Vor-

theil zu extrahiren seien, jedoch wird das Verhältniss voraussichtlich je nach localen Materialpreisen ein sehr verschiedener sein müssen. Eine sehr wichtige Bedingung für einen vortheilhaften Verlauf der Extraction ist ein niedriger Schwefelgehalt im Erze, oder vielmehr ein zum Kupfergehalte in bestimmtem Verhältniss stehender Schwefelgehalt. Für 4 Proc. Kupfer haltende Erze soll derselbe höchstens bis 6 Proc. steigen dürfen; erwünschter und auch wohl gewöhnlicher in England ist indessen ein dem Kupfergehalte etwa gleicher oder niedrigerer Procentsatz an Schwefel. Höherer Schwefelgehalt soll einen grösseren Aufwand an Salz und eine längere Röstdauer bedingen.

c) Condensation der Röstgase. Mit den während des Röstprocesses aus dem Erze aufsteigenden Gasen wird stets etwas Kupfer fortgeführt, wenn auch bei einem normalen Verlaufe der Röstung die Menge desselben sehr unbedeutend sein soll. Man leitet deshalb auf den meisten Werken die den Röstöfen entströmenden Gase (je nach der Construction der Oefen nur Röstgase, oder diese mit Verbrennungsgasen gemischt) in Condensationsvorrichtungen. Allgemein sind als solche ca. 12 Meter hohe Thürme in Anwendung, welche entweder aus mit Theer getränkten Steinplatten oder nur unten aus Stein-, oben aus Bleiplatten bestehen, die durch einen hölzernen Fachwerksbau zusammen gehalten werden. Der Querschnitt der Thürme hat 2,5 Meter im Quadrat. Oben auf den mit Koksstücken oder feuerfesten Steinen gefüllten Thürmen befindet sich ein Wasserreservoir, aus dem ununterbrochen ein dünner Strahl auf den Inhalt hernieder fällt, so dass eine fortwährende Benetzung stattfindet. Am Boden der Thürme ist eine geneigte Sohle angebracht, auf der die dort anlangende Flüssigkeit aus dem Thurme geleitet wird. Die Ofengase treten nahe an der Sohle in die Thürme ein und werden zum Theil während des Aufsteigens in denselben condensirt und von dem niedersickernden Wasser aufgelöst und fortgeführt. Die nicht condensirten Gase leitet man in einem engeren Bleirohre wieder zur Erde und dann zur Esse, aus der sie endlich ins Freie gehen. Um einen Begriff von dem Umfange der Kupferverflüchtigung zu geben, möge angeführt werden, dass Phillips, der im Jahre ca. 20,000 Tonnen entschwefelte Kiese verarbeitet, aus seinem Condensationsthurme bei einer Gesammtproduction von 800 Tonnen Kupfer nur ca. 2 Tonnen Kupfer gewinnt. Die Kupfergewinnung allein würde daher kaum die Anlage der Condensationsthürme lohnen; aber man gewinnt neben dem wenigen Kupfer noch ein für die Extraction des durch Wasser allein nicht auszulaugenden Kupfers verwendbares Material, nämlich ein Gemisch von sehr verdünnter Salz- und Schwefelsäure, und es wird daher die aus den Condensationsthürmen kommende Flüssigkeit den Laugengefässen wieder zugeführt.

d) Laugerei. Die gut gerösteten Erze gelangen zur Auslaugung ihres Kupfergehaltes. Diese Extraction wird auf allen Werken in nahezu gleicher Weise ausgeführt. Auf schwach geneigten, mit Asphalt überzogenen Sohlen, in welche Gerenne aus gebranntem Thon eingelassen sind, stehen hölzerne Kästen von 3,4 auf 5,8 Meter lichter Weite und 1,2 bis 1,6 Meter lichter Höhe. Diese Kästen werden aus trockenen, sorgfältig abgehobelten und gut an einander schliessenden, bis 16 Centim. starken Balken und Bohlen zusammen gesetzt. Zwischen je 2 Holzstücke bringt man zur besseren Dich-

[redacted]

tung etwas Mennigkitt, presst das Ganze in erhitztem Zustande durch Maschinen stark zusammen und legt aussen eiserne Anker an, die man möglichst von der Berührung mit durchsickernder Lauge zu schützen suchen muss. Der Boden wird ausserdem noch mit getheertem Hanf gedichtet und dann das ganze Gefäss innen stark getheert. Trotz der eben erwähnten Vorsichtsmassregeln halten die Gefässe doch selten lange dicht, und um Laugenverlusten zu entgehen, hat man dieselben auf wasserdichten Unterlagen theils unter Bedachung, theils im Freien so aufgestellt, dass die durchsickernden Laugen in Reservoirs oder in Fällgefässe geführt werden. Auf den Boden eines solchen Laugengefässes werden Holzplatten (von Centim. Höhe) hochkantig gelegt. Sie tragen eine den ganzen Boden bedeckende Lage von durchlochten Thonplatten. Die letzteren sind ungefähr 30 Centim. im Quadrat gross, 5 bis 6 Centim. dick und enthalten je 144 3 bis 6 Millim. weite Löcher. Auf einem der Werke benutzte man neben diesen Thonplatten auch durchlochte Bretter, die dicht neben einander gelegt waren. Auf diese Losböden kommt zuweilen eine mehrere Centimeter hohe Schicht von Zündern (kleinen durch den Rost gefallenen, mit etwas Schlacke vermischtem Koks), während gewöhnlich 7 bis 15 Centim. hohe Lagen von Heidekraut oder Stroh als Filter benutzt werden. Hierauf wird dann das zu extrahirende Erz in meist noch warmem Zustande gestürzt und zwar erhält ein jedes Laugegefäss, je nach seiner Grösse, gewöhnlich 10, in seltenen Fällen 15 Tonnen Erz. Auf dem Werke des Herrn Phillips streute man auf das eben genegene Erz vor der Extraction behufs der möglichst vollständigen, später zu beschreibenden Silbergewinnung noch eine dünne Lage von Steinsalz. In die chargirten Lauge-

[redacted]

tion einer neuen Erzpost. Sobald das Wasser keine löslichen Kupfersalze aufnimmt, geht man zur Laugerei mit der aus den Condensationsthürmen iden sauren kupferhaltigen Flüssigkeit über, statt deren man auch zu- ein mit Salzsäure schwach angesäuertes Wasser benutzt. Mit derartigen gkeiten laugt man gewöhnlich noch sechsmal. Auf einem der Werke man dreimal mit Wasser, dreimal mit Thurmwasser und dreimal mit durch Salzsäure angesäuerten Wasser. Auf den meisten Werken an die bei reiner Wasserlaugerei erhaltenen Laugen von denen geson- welche man unter Anwendung von Salzsäure und besonders mit dem und antimonhaltigen Thurmwasser bekommen hatte, und während man sterem ein schönes rothes, oft in deutlich krystallinischem Zustande ab- edenes Kupfer erzielt, ist der Niederschlag aus letzteren oft dunkelbraun warz gefärbt, enthält eine starke Beimischung der eben genannten Me- ind giebt in Folge dessen ein Kupfer von geringer Qualität. Für ge- ch sollen neun in der angegebenen Weise ausgeführte Waschungen ge- das Erz zu entkupfern, jedoch wird als eine Hauptbedingung für die nung dieses Ziels die Regel bezeichnet, die Flüssigkeit nie länger als Stunden auf dem Erze stehen zu lassen. Glaubt man, dass der Inhalt augegefässes völlig entkupfert sei, was die Arbeiter zunächst mit Hülfe lanken Eisens zu erfahren suchen, so gräbt man bis nahe an den Boden e nieder und versucht im Laboratorium, ob man noch nennenswerthe n von in heisser verdünnter Salzsäure löslichem Kupfer darin nachweisen Ist dies der Fall, so muss mit heissem sauren Wasser bis zur Ent- ung des Rückstandes weiter gelaugt werden. Im anderen Falle sticht as Erz, nachdem es kurze Zeit zum völligen Abtropfen der anhängenden gestanden hat, aus den Lauggefässen aus und wirft es in nebenstehende wagen, in denen es auf die Halde geworfen wird, von wo es den Eisen- zugeht. Bei Anwendung der Gasflammöfen oder Muffelöfen genügen wei Laugekästen von den angegebenen Dimensionen für einen Röst- loch soll es angemessener sein, drei derselben zur Verfügung zu haben, ufige Reparaturen nicht zu vermeiden sind. Die Angaben über den alt an Kupfer und Schwefel im extrahirten Erze waren verschieden und ikten zwischen 0,08 bis 0,2 Proc. Kupfer und 0,16 bis 0,25 Proc. fel. Die genommenen Proben haben gezeigt, dass vom Gesammt- gehalt 3 bis 4 Proc. unlöslich in Wasser und Salzsäure sind, d. h. bei c. haltigen Erzen 0,12 bis 0,16 Proc. Kupfer.

) Kupferfällung. Aus den kupferhaltigen Laugen wird das Kupfer ge- Dies geschieht überall durch metallisches Eisen; jedoch ist die Aus- g der Arbeit nicht auf allen Hütten gleich. Am häufigsten lässt man ren Laugen in hölzerne Kästen von 2,5 bis 3 Meter Länge, 1,5 bis eter Breite und ca. 1,25 Meter Tiefe fliessen, in die man einen Ueber- von altem Schmiedeeisen gebracht hat. Auf den Werken in der Nähe iverpool verwendet man hierzu meist die Bänder der in Liverpool und ester verarbeiteten Baumwollenballen. Ueber jeder Reihe solcher Fäll- e läuft ein Dampfrohr entlang, von dem nach jedem einzelnen Kasten gefähr 3 Centim. weites eisernes, bis nahe auf den Flüssigkeitsspiegel

reichendes Rohr abgezweigt ist. Ueber das letztere wird vor der Arbeit eine ca. 63 Centim. lange Holzröhre geschoben. Dann öffnet man den Dampfhahn und lässt den Wasserdampf von nicht sehr hoher Pressung in die Lauge eintreten. Dies Einleiten von Dampf soll zu einer raschen und vollständigen Fällung des Kupfers unerlässlich sein. Man überlässt nun das Gefäss sich selbst und untersucht nur von Zeit zu Zeit, ob die Fällung beendigt ist in der Weise, dass man ein blank geputztes Eisen in die Lauge hält. Beschlägt dies noch roth oder bräunlich, so ist das Kupfer noch nicht ausgefällt, bleibt das Eisen aber blank und behält seine Farbe, so ist die Fällung beendigt. Die Zeit zum Fällen ist je nach der Concentration, dem Säuregehalt und der durch den eingeleiteten Wasserdampf hervorgebrachten Erwärmung eine sehr verschiedene. Ist eine bestimmte Quantität Lauge völlig entkupfert, so lässt man sie aus dem Fällgefässe abfliessen. Damit nicht das in sehr feinem Zustande ausgefällte Kupfer mit abfliesst, ist die folgende Vorrichtung angebracht: In einer Ecke des Fällgefässes ist mit zwei durchlochten Brettern eine 15 $\times$ 30 Centimeter weite verticale Röhre abgeschlagen, welche mit Haaren vollgestopft ist und als Filter für die ausfliessende Lauge dient, indem das Abflussrohr in diesen Canal einmündet. Es ist dann noch nöthig, das gefällte Kupfer von dem zurückgebliebenen überschüssigen Eisen zu trennen, und dies geschieht in der Weise, dass man die grösseren Eisenstücke, an denen das Kupfer nur lose haftet, auf durchlochte eiserne Platten wirft, welche die Deckel von Reservoiren bildet und hier scharf mit Wasser bespritzt. Durch die Kraft des Wasserstrahls wird das Kupfer vom Eisen abgerissen und strömt mit dem Wasser in den Sammelkasten, wo es sich leicht absetzt. Das aus dem Reservoir abfliessende Wasser hat dann noch ein langes Gerenne zu passiren, in welchem etwa mit fortgerissene Kupferpartikeln wieder zu gewinnen sind. Zuweilen benutzt man auch das Wasser, welches möglicherweise wieder eine Spur Kupfer aufgelöst enthalten könnte, von Neuem zur Extraction des Erzes. Kleinere Eisenstückchen reinigt man von dem anhaftenden Kupfer in einem groben Schwenksiebe. Statt der Schwenksiebe kamen auf einem Werke in Wasser rotirende Siebe zur Anwendung. Der angesammelte Kupferschlamm wird ausgestochen, während die Eisenrückstände sofort wieder in ein anderes Fällgefäss gebracht und nach Bedarf durch frische Brocken ergänzt werden.

Auf der Tharsis-Hütte zu Hebburn bei Newcastle hatte man ein etwas abweichendes, anscheinend aber viel zweckmässigeres Verfahren eingeführt. Die Fällgemässe bestehen hier in runden Bottichen, in deren oberem Theile durch Latten ein ringförmiger Raum abgeschlagen ist. In diesen werden zuförderst die Schmiedeeisenabfälle gethan und dann der Bottich mit Lauge gefüllt. Hierauf wird das in dem inneren Raume des Bottichs aufgestellte, aus Brettern gebildete Rührwerk mit verticaler Axe langsam in Umdrehung gesetzt, wodurch die Lauge ebenfalls in eine rotirende Bewegung kommt und die doppelte Wirkung erreicht wird, dass erstens in kürzerer Zeit als in ruhender Flüssigkeit jedes Laugentröpfchen mit dem Eisen in Berührung tritt und so Gelegenheit findet, seinen Kupfergehalt abzusetzen, und zweitens das gefällte Kupfer sofort wieder von dem Eisen abgewaschen wird. Beim Stillstande

ndes Verfahren in Anwendung gebracht, das zum Theil auch auf dem
gelegenem Werke der Tharsis Company ausgeführt wird. Es besteht
dass statt der Eisenabfälle sogenannter Eisenschwamm angewendet
den man auf dem Werke selbst aus den extrahirten Erzen in der fol-
ı Weise bereitet: Das vom Kupfergehalt befreite und getrocknete Erz
iit einem Ueberschusse fein gemahlener Steinkohle gemengt in einen
ofen gebracht, der mit directer dunkler (reducirender) Flamme ge-
vird. Die letztere geht, nachdem sie den Herd bestrichen hat, unter
ben zum Fuchse zurück. In den Gurtbögenmauern, auf denen die
latten ruhen, sind Röhren ausgespart, welche oben in der Herdfläche
n und hier mit Schieberplatten geschlossen werden können. Ist die
nach einem 20- bis 40stündigen Erhitzen im Ofen reducirt, was stets
chemische Untersuchung festgestellt werden muss, so schiebt man unter
hrenmündungen unterhalb des Ofens Blechkasten, welche durch kurze
artige Ansätze möglichst luftdicht an die in den Gurtbögen befindlichen
n angeschlossen werden, öffnet die Schieber in der Herdfläche und lässt
ducirte Eisen in die Blechkasten fallen. Diese letzten stehen auf einer,
nem niedrigen Wagen verbundenen Platte. Ist ein Kasten gefüllt, so
nan ihn schnell unter dem Ofen hervor, um einen andern an seine Stelle
ieben, und verschliesst die Füllöffnung schleunigst mit einer Eisenplatte,
t Lehm verstrichen wird. Das reducirte Eisen lässt man in der Blech-
lung vollständig erkalten, damit es nicht bei Berührung mit der Luft
ydoxydul verglimme, und hebt, sobald dies erreicht ist, die Blechhülle,
nur durch Keile an der Wagenplatte festgehalten wird, ab. Der so
ete Eisenschwamm wird fein gemahlen und durch Abstäuben von der
och beigemengten Steinkohle möglichst befreit. Das so erhaltene Eisen-
wird unter beständigem Umrühren allmälig zur Kupferlauge hinzu-

halten dieselben noch irgend welche andere Substanzen, die bei der Berührung mit reducirenden Körpern und dann mit Kupferlaugen nicht analog wirken, wie das Eisen, so wird man dieselben stets in dem gefällten Kupfer wieder finden. Dazu kommt noch, dass die Reduktion des Eisenoxyds in dem beschriebenen Ofen immerhin eine schwierige Operation ist, und dass sehr leicht unreducirtes Eisenoxyd in grösserer oder geringerer Menge in dem Eisenschwamm zurückbleibt und dann das gefällte Kupfer verunreinigt.

C. Verarbeitung und Benutzung der Produkte. a) Verarbeitung der entkupferten Laugen. Die entkupferten Laugen, welche neben Eisenchlorür und schwefelsaurem Eisenoxydul vorwiegend schwefelsaures Natron und etwas Kochsalz enthalten, lässt man jetzt noch überall in's Freie laufen. Es erwachsen daraus den besuchten Werken keine Uebelstände, da dieselben alle in der Nähe grösserer Flüsse oder des Meeres liegen. Man machte indessen trotzdem überall Bestrebungen, die festen Bestandtheile der Laugen wieder zu gewinnen und nutzbar zu machen. Die hierhin zielenden Versuche gehen hauptsächlich darauf hinaus, die Laugen einzudampfen und den Salzrückstand zu schmelzen, wobei die an Eisen gebundene Schwefelsäure das noch vorhandene Kochsalz in schwefelsaures Natron verwandeln soll, während sich das Eisen als Oxyd am Boden der geschmolzenen Salze sammelt. Auf einem Werke hatte man den von eingedampften Laugen erhaltenen Rückstand geglüht, dann mit Wasser behandelt und dabei ein Eisenoxyd erhalten, das man als Farbe zu verwerthen hofft.

b) Verarbeitung des gefällten Kupfers.. Nur die Werke der *Tharsis Sulphur and Copper Company* bei Widnes und bei Newcastle, sowie die Hütte der *Bede Metal Company* zu Hebburn bei Newcastle verarbeiten ihr Kupferpräcipitat selbst weiter. Die übrigen Anlagen verkaufen das gefällte Metall mit einem wechselnden Gehalte von 75 bis 95 Proc. Kupfer an Kupferschmelzereien. Einige Werke halten, wie bereits erwähnt, das aus sauren Laugen gefällte Metall von dem aus wässrigen Lösungen abgeschiedenen Kupfer getrennt. Während letzteres unter Zusatz von Kalk und Schlacken im Flammofen sofort auf Schwarzkupfer verschmolzen werden kann, ist man genöthigt, aus ersterem unter Zusatz von rohem Erz, auch wohl von Rückständen von der Sodafabrikation und Schlacken erst einen Kupferstein zu fabriciren, der erst mit einem zweiten Röstschmelzen Schwarzkupfer giebt. Das Schwarzkupfer wird dem gewöhnlichen Flammofen-Raffinationsprocess unterworfen. Das aus der wässerigen Lösung erhaltene Raffinat ist ein gutes, zähes Kupfer, welches mit der Marke der besten Qualität versehen in den Handel geht. Das Raffinat aus dem Steinschwarzkupfer ist dagegen von geringer Qualität. Auf anderen Werken, z. B. den Tharsis-Werken bei Newcastle, schmilzt man den gesammten Kupferniederschlag, der überall als feuchter Brei in den Ofen gebracht wird, zunächst mit entsprechenden Zuschlägen auf Stein und macht hieraus Schwarzkupfer und endlich Raffinat, welches dann eine mittlere Qualität abgiebt. Aehnlich verfährt man auf dem Werke der *Bede Metal Company*, wo man auch einen Theil des Raffinats verwalzt. Alle Schlacken von diesen Flammofenschmelzungen sind noch zu kupferreich, als dass sie abgesetzt werden

könnten. Um in ihnen enthaltenes oxydirtes Kupfer zu schwefeln und mechanisch beigemischte Steinkörner abzuscheiden, schmilzt man dieselben unter Zusatz von Sodarückständen (Schwefelcalcium) in einem runden, 1 Meter weiten, vierförmigen Schachtofen nieder und erhält dabei Schlacken von 0,3 Proc. Kupfergehalt, welche abgesetzt werden, und Kupferstein. Die Sohle des Ofens ist gegen einen 47 Centim. tiefen und 78 Centim. langen Vorherd geneigt, in dem die flüssigen Massen sich ansammeln und in dem die Steintheilchen Zeit bekommen, sich zu Boden zu senken. Um in diesem Sumpfe eine zu rasche Abkühlung zu verhindern, ist derselbe mit einem niedrigen Barnsteingewölbe überspannt. Die Schlacke fliesst beständig in untergestellte eiserne Wagen, in denen sie aus der Hütte geschafft wird. Nach den Krystallen, die sich in den Höhlungen dieser Schlacke häufig finden, zu urtheilen, ist dieselbe ein Singulosilicat, worauf auch ihr Verhalten im geschmolzenen Zustande hindeutet. Um solche Oefen, in denen mitunter das Schmelzen durch erfolgte Eisenabscheidungen erschwert oder unmöglich gemacht wird, leicht abbrechen und erneuern zu können, hat man sie so construirt, dass der obere Ofenschacht nebst seiner Mantelmauer von eisernen Säulen getragen wird, während der untere eigentliche Ofenschacht bis zu einer Höhe von 1,5 bis 2 Meter innerhalb der Trägersäulen ganz frei steht.

c) Verwendung der Rückstände von der Kupferextraction. Die extrahirten Rückstände, *purple ore* oder *blue billy* genannt, haben in neuerer Zeit eine Verwendung auf Eisenwerken gefunden, die voraussichtlich immer mehr an Umfang zunehmen wird. Wenn der meist über 60 Proc. betragende Eisengehalt dieses Körpers im trockenen Zustande denselben als ein sehr reiches Eisenerz für den Hohofenbetrieb empfiehlt, so steht doch einer derartigen ausgedehnten Verwendung das feine Korn entgegen, in dem die Substanz aus der Kupferextraction resultirt. Man hat diesen Uebelstand dadurch zu beseitigen gesucht, dass man das Erz mit Kalkmilch einband; fand aber die Ausgabe dafür zu hoch, um den sonst brauchbaren Process beibehalten zu können. Ueberhaupt ist die Verschmelzung des *purple ore* für sich im Hohofen allein bisher nicht gelungen. Dagegen hat man jetzt mit günstigem Erfolge diesen Körper auf einzelnen Eisenhütten, z. B. den *Ditton Iron Works* bei Widnes als Zusatz zu anderen Stückerzen, als Rotheisenstein, irischem Brauneisenstein, gebranntem Blackband von Staffordshire u. s. w. unter Zusatz von Kalkstein in gewöhnlichen Kokshohöfen verschmolzen, und ist dahin gelangt $^1/_6$ der ganzen Beschickung aus dem Rückstande von der Kupferextraction bestehen zu lassen. Auf Eisenwerken bei Newcastle soll man sogar ohne Nachtheil $^1/_4$ *purple ore* in die Beschickung geben. Man erzeugt damit sowohl graues als weisses Roheisen. Der Schwefel- und Kupfergehalt des Rückstandes soll für eine weitere Verwendung des aus ihm erzeugten Roheisens zum Giessen und Frischen keinen schädlichen Einfluss haben. Erwünscht wäre es jedenfalls, wenn die aus 250000 Tonnen kupferhaltiger Kiese erfolgenden Rückstände, welche mehr als 100000 Tonnen Roheisen repräsentiren, ohne besondere Schwierigkeiten auch in letzteres übergeführt werden könnten. Die grösste Menge des Rückstandes von der Kupferextraction wird bis jetzt zum Aus-

futtern der Puddelöfen (*fettling*) verwendet. Die grosse Eisenhütte zu Dowlais bei Merthyr Tidwill consumirt zu dem Zweck allein wöchentlich 100 Tonnen. Das Erz wird an Stelle der Schlacken zur Bildung des Bodens und an Stelle von Rotheisenstein zum Aussetzen der Ofenwände benutzt. Ein viel geringerer Theil der Rückstände wird, wie schon erwähnt, zu Eisenschwamm reducirt und dieser zur Fällung des Kupfers benutzt. Der Vorschlag, die Rückstände bei der Cementfabrikation zu verwerthen, scheint nirgends in grösserem Massstabe ausgeführt worden zu sein.

d) Silberextraction. Die kupferhaltigen abgerösteten Schwefelkiese haben fast stets einen geringen Silber- und Goldgehalt. Derselbe soll nach den Angaben von J. A. Phillips, durchschnittlich 0,0027 Proc. Silber und 0,0001 Proc. Gold betragen. Während längerer Zeit blieb dies unbeachtet, und wenn man auch in dem gefällten Kupfer nicht nur leicht Silber, sondern auch einen geringen Goldgehalt nachweisen konnte, so hat es doch bis zum Anfang des Jahres 1870 gedauert, bis es gelang, ein wohlfeiles und rasches Verfahren zur gelegentlichen Gewinnung dieser werthvollen Metalle zu finden. Es ist längst bekannt, und sowohl bei dem früheren Amalgamationsverfahren, als bei dem Augustin'schen Entsilberungsprocesse practisch benutzt, dass bei der Röstung schwefelhaltiger Silbererze mit Kochsalz Chlorsilber entsteht, und bei dem Augustin'schen Processe dient die Löslichkeit des Chlorsilbers in Salzlauge auch schon zur Trennung des Silbers von anderen Substanzen. Es konnte daher nicht überraschen, wenn bei einem Röstverfahren, wie das im Vorstehenden beschriebene, auch Chlorsilber gebildet und da stets mehr oder weniger überschüssiges Salz vorhanden ist, mit dem Kupfer extrahirt wird. Neu dagegen und wahrscheinlich im Widerspruch mit früheren Erfahrungen dürfte es sein, dass man nach diesem Verfahren auch Gold extrahiren kann und dass dasselbe, wenn es durch den Röstprocess in eine lösliche Form übergeführt worden ist, bei der Extraction von den mit gelösten Substanzen nicht sofort wieder gefällt wird. Indessen ist es durch die Praxis bewiesen, dass man bei dem beschriebenen Kupferextractionsverfahren mit dem Kupfer neben einem grossen Theile des vorhandenen Silbers auch einen Theil des Goldes extrahiren und gewinnen kann. Das Verfahren der Silbergewinnung, welches Claudet[1]) patentirt ist, beruht auf der Fällung des Silbers aus den Laugen durch ein in Wasser lösliches Jodid, in diesem Falle Jodkalium und Zinkjodid. Es war im April 1871 erst allein auf dem Werke des Herrn Phillips zu Widnes eingeführt worden und wird dort folgendermaassen gehandhabt: Nachdem durch Versuche ermittelt worden ist, dass die von den drei ersten Waschungen des chlorirten Erzes mit Wasser resultirenden Laugen 95 Proc. vom Totalsilbergehalt des Erzes enthalten, benutzt man nur diese zur Silbergewinnung, während man die in den nachfolgenden Laugen extrahirten 5 Proc. Silber verloren giebt, weil diese weniger werth sind, als die Jodverluste, welche man haben würde, wenn man aus den sämmtlichen Laugen das Silber fällen sollte. Nachdem die silberhaltigen Laugen völlig geklärt sind, lässt man sie

1) Vergl. Jahresbericht 1871 p. 100, 101 u. 137.

in einen geeichten Bottich, und bestimmt zunächst deren Silbergehalt durch eine Probe. Zu dem Zweck misst man sich ein Quantum Lauge genau ab, versetzt dasselbe mit etwas Salzsäure und einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd und fügt dann Jodkaliumlösung hinzu. Den entstehenden Niederschlag sammelt man auf einem Filter, trocknet ihn, und schmilzt ihn dann mit einem aus Soda, Borax und feinstem Kohlenstaub bestehenden Fluss; der erhaltene Bleikönig wird abgetrieben und aus dem Gewichte des erhaltenen Silberkorns auf den Silbergehalt des zu fällenden Laugequantums geschlossen. Nach dieser Untersuchung setzt man nun von einer titrirten Jodkaliumlösung, die so verdünnt ist, dass durch den erforderlichen Zusatz das Volumen der zu fällenden Lauge etwa um $^1/_{10}$ vermehrt wird, unter fortwährendem Umrühren so viel zu, dass der Silbergehalt der Lauge vollständig niedergeschlagen werden muss. Nach beendigter Fällung lässt man den Niederschlag absetzen, probirt im Laboratorium, ob die Silberfällung auch wirklich vollständig erfolgt ist, und lässt, wenn dies der Fall, die über dem Niederschlage stehende Lauge nach gehöriger Klärung in die Kupfergefällgefässe, wo sie wie andere Kuferlaugen behandelt wird. Die Menge des zur Fällung verbrauchten Jodides ist viel grösser, als die der Silbermenge entsprechende, da auch ein Theil des in die Lösung übergegangenen Bleies als Jodblei gefällt wird. Vermuthlich wird das Silber vor dem Blei gefällt; da es aber nicht möglich ist, dem gesammten in der Lösung enthaltenen Silber das zu seiner Fällung erforderliche Jodid zuzuführen, bevor es auch mit Bleilösung in Berührung kommt, so erhält man einen sehr viel Blei enthaltenden Niederschlag, welcher nothwendigerweise eine entsprechende Menge Fällungsmittel absorbirt. Die vorzugsweise aus Jodsilber, Jodblei und schwefelsaurem Bleioxyd (welches letztere sich bei der Abkühlung der Lauge niederschlägt) bestehende Fällung wäscht man öfter mit Wasser aus und behandelt den feuchten Niederschlag, wenn man eine hinreichende Menge davon beisammen hat, unter Zusatz von wenig Salzsäure in der Wärme mit metallischem Zink. Hierdurch werden Jodsilber und Joblei vollständig, vom schwefelsauren Blei ein Theil zerlegt, und man bekommt neben einer Zinkjodid enthaltenen Lauge, die in einem ihrem Jodgehalt entsprechenden Verhältnisse wieder zur Fällung neuer Laugen benutzt wird, einen mit Zinkstückchen vermischten Metallschwamm, welcher ungefähr 5 Proc. Silber, 0,06 Proc. Gold und 75 Proc. Blei enthalten soll, letzteres zum Theil als Metall, zum Theil als Sulphat. Auf dem Werke zu Widnes verarbeitet man diesen Körper nicht weiter, sondern verkauft ihn an Silberhütten. Nachdem die Silbergewinnung einmal eingeleitet ist, verfährt man gewöhnlich so, dass man zu der silberhaltigen Kupferlauge erst nahe bis zur vollständigen Silberfällung die von der Reduktion des Jodsilbers herrührende Jodzinklösung setzt und nur den letzten Rest des Silbers mit reiner Jodkaliumlösung ausfällt. Bei dem hohen Preise des Jodkaliums, das sich weder durch Brom- noch durch Fluorkalium oder andere wohlfeilere Substanzen ersetzen lässt, ist es nämlich angezeigt, den Consum desselben möglichst einzuschränken.

Den gleichen Gegenstand wie Wedding und Ulrich, behandelt

auch G. Lunge[1]). Auch diese Arbeit, welche die Abhandlung der oben genannten Herren in trefflicher Weise ergänzt, theilen wir im Auszuge mit. Im vorigen Jahre hat Clapham[2]) einige werthvolle Mittheilungen über diese verhältnissmässig ganz neue Industrie gemacht; doch sind seine Angaben meist nur statistischer Natur und enthalten über den Fabrikationsprocess selbst nur spärliche Notizen. Dieser letztere wird überhaupt selbst an seinen Ursprungsorten noch häufig in einem gewissen Dunkel erhalten, und es ist daher von Interesse, die Beschreibung des Processes in einer der grössten Fabriken der Art, welche es überhaupt giebt, den *Bede Metal Works* zu Jarrow, mit einiger Ausführlichkeit zu geben, einer Fabrik welche wöchentlich 1000 Tonnen, also jährlich eine Million Centner Kies-Abbrände verarbeitet und über 500 Arbeiter beschäftigt. Gibb hat den Verf. zur Beschreibung des Verfahrens ermächtigt. Verf. hielt es für zweckmässig, der speciellen Beschreibung zunächst einige Worte über das Princip der nassen Kupferextraction vorauszuschicken, gleichsam das Skelett welches dann durch die Specialitäten zu einem Körper ausgefüllt werden soll. Das Rohmaterial der Fabrikation bilden die Kies-Abbrände welche diejenigen Schwefelsäure-(resp. Soda-)fabriken liefern, die mit kupferhaltigen Erzen arbeiten. Es ist wesentlich, dass in solchen Abbränden ein dem Kupfer äquivalenter Antheil Schwefel zurückbleibe (gleichgültig ob als Sulfat oder Sulfid), eine Bedingung welcher auch von den bestgeleiteten Schwefelsäurefabriken ganz unwillkürlich immer mehr als entsprochen wird. Man mahlt die Abbrände zu feinem Pulver, mischt sie mit einer dem vorhandenen Schwefel entsprechenden Menge von Kochsalz, und röstet das Gemenge bei so niedriger Temperatur, dass das Kupfersulfür möglichst vollständig zu schwefelsaurem Salz oxydirt wird, während doch kein Eisensulfat entsteht oder bestehen bleibt. Bekanntlich ist das Kupfersulfat viel beständiger als das Eisensulfat; eine vollständige Trennung lässt sich aber nur durch die Röstung in Mischung mit Kochsalz erreichen, indem hierdurch ein grosser Theil oder alles entstehende Kupfersulfat sich gleich mit dem Chlornatrium zu Kupferchlorid (manchmal mit etwas Chlorür) und Natriumsulfat umsetzt, und man dann nur bedacht sein muss, möglichst wenig Kupferchlorid zu verflüchtigen. Diess sei ausdrücklich bemerkt, weil Henderson[3]) früher vorgeschlagen hatte, im Gegensatze dazu, alles Kupferchlorid zu verflüchtigen und zu condensiren, was aber selbst in den unter seiner Controlle stehenden Fabriken längst aufgegeben wurde (wenn es je zur fabrikmässigen Ausführung gekommen ist). Durch blosse Röstung, ohne Kochsalz, ist es erfahrungsgemäss nicht möglich, alles Kupfer in löslichen Zustand zu bringen. Gossage's Verfahren[4]) ist ganz abweichend und ebenfalls längst aufgegeben; ebenso Longmaid's; das oben angedeutete Verfahren der Röstung mit Kochsalz bis zur Ver-

1) G. Lunge, Dingl. Journ. CCIV p. 288—316; Polyt. Centralbl. 1872 p. 995.
2) Jahresbericht 1871 p. 134.
3) Jahresbericht 1868 p. 117; 1871 p. 137.
4) Jahresbericht 1859 p. 89.

wandlung (aber nicht Verflüchtigung) allen Kupfers in Chlorid, ist heut zu Tage das einzige in England gebräuchliche.

Die beim Calciniren entweichenden Gase, welche viel freie Salzsäure (durch Einwirkung der Schwefelsäure des Eisensulfates auf das Kochsalz), und daneben auch immer etwas Kupferchlorid enthalten, werden durch einen, den in Sodafabriken gebräuchlichen ganz ähnlichen Condensationsthurm geleitet, und die condensirte Flüssigkeit wird mit zum Auslaugen des calcinirten Gemenges verwendet, wobei ihre freie Säure wesentliche Dienste leistet zur Auflösung namentlich des Kupfers, welches als Chlorür oder Oxyd vorhanden ist. Die Auslaugungsflüssigkeit wird dann mit metallischem Eisen, entweder in der Form von Brucheisen oder von reducirtem Eisenschwamm, behandelt, das metallisch ausgefällte Kupfer gewaschen und verschmolzen, und die überstehende Mutterlauge fortlaufen gelassen, weil das Natriumsulfat darin mit zu vielen als Verunreinigung zu betrachteten Salzen, namentlich Kochsalz, vermischt ist, um verwendbar zu sein. In der zu beschreibenden Fabrik sind jedoch durch Gibb und Gelstharp hierin völlig durchgreifende Verbesserungen angebracht worden, indem einmal durch Einführung des Ofens mit Drehherd die Röstung und Chlorirung so vervollkommnet wurden, dass man nicht mit Ueberschuss an Kochsalz zu arbeiten braucht, und mithin ein reines Natriumsulfat erhält, und zweitens indem das Kupfer als Schwefelkupfer gefällt wird, in der Weise dass man das eben erwähnte Natriumsulfat zu Sulfid reducirt, das letztere auslaugt, mit Kohlensäure behandelt und den entweichenden Schwefelwasserstoff in die Kupferlösung leitet, während man dabei eine Lösung von kohlensaurem Natron als kostenloses Nebenprodukt erhält, und dieselbe durch Eindampfen und Calciniren auf Soda verarbeitet. Man erspart so nicht nur die Kosten für das Eisen, sondern erhält auch durch die als Nebenprodukt gewonnene calcinirte Soda noch einen ansehnlichen Gewinn nach Abzug sämmtlicher Unkosten für die Entwickelung des Schwefelwasserstoffs. Der Vorschlag von H. Wagner[1]), Kupfer aus schwachen Lösungen mit Schwefelwasserstoff zu fällen, welcher aus Schwefelbarium dargestellt wird, ist in England nie zur Ausführung gekommen, und hat gegenüber dem Gibb'schen Verfahren nicht die mindeste Aussicht auf Verwirklichung[2]). Dasselbe darf man auch von dem E. Kopp'schen Verfahren sagen[3]), so geistreich auch sonst das letztere ist, und noch viel weniger ist irgend eine der vielen in Percy's Metallurgie[4]) erwähnten Methoden zur nassen Verhüttung des Kupfers als lebensfähig erkannt worden.

Die chemischen (Soda-) Fabriken senden den Kupferhütten am Ufer des Tyne die Kies-Abbrände fast sämmtlich per Wasser in Lichtern zu, und das erste Stadium der Arbeit ist mithin das Entladen der Lichter, durch

---

1) Jahresbericht 1867 p. 108; 1868 p. 119.

2) Die erste Anwendung des Schwefelwasserstoffgases zum metallurgischen Fällen des Kupfers rührt von Sinding und C. Weltz her. Vergl. Jahresbericht 1861 p. 112; 1862 p. 124; 1865 p. 154; 1867 p. 108.

3) Jahresbericht 1870 p. 115; 1871 p. 132.

4) Vergl. J. Percy, Metallurgy, London 1862 Vol. I p. 447 (deutsche Ausgabe von Fr. Knapp, Bd. I p. 443).

einen Dampfkrahn, in Waggons, welche dann auf einer durch Drahtseil und Trommel betriebenen Bahn über den ziemlich steilen Abhang des Ufers hinausgezogen und direct in den Raum entladen werden, in welchem die Quetschwalzen stehen, der erwähnte Abhang des Ufers gestattet hier, wie in den meisten Fabriken im Tyne-Districte, die Niveau-Unterschiede bei Anlage der Fabriken zu benutzen und bedeutende Ersparnisse an Hebekosten und Apparaten zu machen. Die Zerkleinerung der Abbrände geschieht durch Walzen unter bedeutendem Drucke. Was durch die Walzen hindurchpassirt, wird durch ein Paternosterwerk in den Oberstock gehoben, und vermittelst eines Cylindersiebes das Feine von dem Groben gesondert. Das Feine bleibt im Oberstock und entladet sich sofort in eiserne Wagen welche auf einer Eisenbahn stehen und über die Calciniröfen hinlaufen; das Grobe läuft beständig in einer eisenblechenen Röhre in den Unterstock zurück und zwischen den Quetschwalzen durch, so lange bis eine Charge ganz durchgemahlen ist. Dies ist um so nothwendiger als schon während dieses Mahlprocesses, zur Erzielung einer recht innigen Mischung, die erforderliche Menge Kochsalz zugesetzt wird, und mithin jede Charge für sich allein behandelt werden muss, damit man deren Zusammensetzung genau kennt. Der Salzzusatz beträgt regelmässig $7\frac{1}{2}$ Proc. vom Gewicht der Abbrände, was für den in diesen durchschnittlich vorkommenden Gehalt an Schwefel vollkommen genügend ist. Es wird später noch erwähnt werden, dass bei den mechanischen Oefen (mit Drehherd) kein weiterer Salzzusatz erforderlich ist, während bei den durch Handarbeit betriebenen Calciniröfen meist noch ein weiteres Quantum von bis 5 Procent Salz zugesetzt werden muss. In anderen Kupferextractionsfabriken setzt man sogar 20 Proc. Salz zu, was aber viel mehr als nöthig ist.

Das gemahlene Gemisch von Erz und Kochsalz wird durch ein System von Eisenbahnen und Drehscheiben über jeden einzelnen der Calciniröfen gebracht, und vermittelst eines eisernen, durch ein horizontales Register verschlossenen Rumpfes nach Bedarf in die Oefen eingestürzt. Die Anzahl der Calciniröfen beträgt 24, nämlich eine Doppelreihe von 12 Handöfen (wie Verf. der Kürze halber in der Folge die durch Handarbeit betriebenen Oefen nennen will), und eine zweite Doppelreihe von 12 mechanischen Oefen (d. h. solchen mit Drehherd, wie sie unten beschrieben werden sollen). Die Oefen sind so gebaut dass immer zwei mit den Fuchs-Enden zusammenstossen, und mithin ein Gruppe von der doppelten Länge eines Ofens bilden, bei welcher die Einfeuerungen an den entgegengesetzten Schmalenden liegen, während die Arbeitsöffnungen (resp. die Drehmaschienerie) auf derselben Längsseite sich befinden, und die Füchse in der Mitte zusammentreffen, nur durch eine Scheidewand von einander getrennt sind. Sie münden hier abwärts in einen Canal, welcher die 6 Gruppen jedes der Ofensysteme rechtwinkelig unter der Hüttensohle durchkreuzt; die Canäle der beiden Ofensysteme führen dann in aus Chamottesteinen errichtete Condensationsthürme, welche ganz genau wie die Thürme für Ofensäure in der Glaubersalzfabrikation gebaut sind, mit einer Füllung unten von Chamottesteinen und darüber von Koks. Der Leitungscanal ist einfach aus Chamottesteinen mit feuerfestem Thon als

Bindemittel gebaut, da das Gas viel trockener als in der Glaubersalzfabrikation ist, und eine Condensation und zerstörende Einwirkung auf den Thon in dem Leitungscanäle nicht zu befürchten steht. Die Handöfen stehen hinter den mechanischen Oefen so weit zurück, dass man sie wohl auf den Aussterbe-Etat gesetzt betrachten kann. Die Hitze in den Oefen ist nicht bedeutend. Das Erz in der hinteren, direct vom Feuer bestrichenen Hälfte ist nur eben rothglühend, während dasjenige welches unter dem Schutzgewölbe liegt, bei Tage gar keine deutliche Gluth zeigt. Die Beendigung der Röstung beurtheilt man in jedem einzelnen Falle durch Probiren, wobei die Farbenreaction mit Ammoniak angewendet wird.

Die Beschreibung der mechanischen Röstofen giebt der Verf. mit Gibb's eigenen Worten: „Bei dem sogenannten „nassen" Kupferextractionsverfahren wird die der Auflösung des Kupfers vorhergehende Röstung der Erze mit Kochsalz bewirkt, indem man die Mischung in einer oxydirenden Atmosphäre bei dunkler Rothgluth erhitzt, wobei ihre Oberfläche von Zeit zu Zeit, gewöhnlich durch Handarbeit, erneuert wird. Die Oefen in welchen diese Operation ausgeführt wird, lassen sich unter drei Classen bringen: 1) Flammöfen, in welchen das Erz direct durch den von der Feuerung kommenden Luftstrom erhitzt wird; 2) Muffelöfen, in welchen die Hitze durch Mauerwerk zugeleitet wird; 3) aus beiden combinirte Oefen. Dahin gehören Oefen in denen die Flamme zuerst unter Platten welche die Sohle bilden, geht, und dann durch den Ofen selbst streicht, und solche welche von dem Flammofen nur dadurch abweichen, dass sie ein „Schutzgewölbe" von der Feuerbrücke bis zur halben Ofenlänge haben, welches das der Feuerbrücke zunächst liegende Erz vor Ueberhitzung bewahrt." „Eine Modifikation des Flammofens, deren Zweck der Ersatz der Handarbeit durch Maschienerie, ferner auch gleichmässigere Erhitzung und vollkommene Röstung des Erzes ist, wurde von Gibb und Gelstharp eingeführt und ist in den Figuren 16, 17, 18 und 19 gezeichnet.

Fig. 16 ist ein verticaler Querschnitt, Fig. 17 ein Horizontalschnitt, Fig. 18 ein verticaler Längsschnitt und Fig. 19 ein Seitenaufriss." „Der Ofen ist im Wesentlichen ein Flammofen, dessen Sohle von einer kreisförmigen horizontalen Pfanne *a*, 5 Meter im Durchmesser, aus Kesselblech mit Chamotteziegeln gefüttert, gebildet ist. Diese Pfanne wird von radialen schmiedeeisernen Girders *b* getragen, welche auf einer centralen gusseisernen stehenden Welle *c* befestigt sind." „Diese geht in einen Spurzapfen aus und wird in senkrechter Stellung durch ein Lager *e* gehalten, in welchem ein oberer Zapfen der Welle *c* geht, und welches durch die röhrenförmigen gusseisernen Arme *d* getragen wird. Diese Pfanne *a* rotirt auf dem centralen Spurzapfen in ihrer eigenen Ebene, vermittelst einer endlosen Kette *f*, welche um eine Scheibe *g* geht, die unter dem Boden der Pfanne angebracht ist; die Kette wird von einer horizontalen Welle durch eine Arbeitsscheibe *h* in Bewegung gesetzt, und passirt von da über die Leitrollen *i*, *i* zu der horizontalen Scheibe *g*. Die Ofensohle wird von einem gusseisernen Pfluge *p* bearbeitet, welcher durch den mit dem Querhaupt *r* verbundenen schmiedeeisernen Arm *o* in radialer Richtung in hin- und hergehende Bewegung ver-

setzt wird. Die Bewegung dieses Querhauptes ist gleich dem Radius der Ofensohle, und leitet sich von der Treibwelle ab durch die endlose Schraube *k* und die Zahnräder *l*; das grössere der letzteren giebt, vermittelst der Kurbelwarze und Bleuelstange *m*, dem Hebel *n* eine hin- und hergehende

Fig. 16.

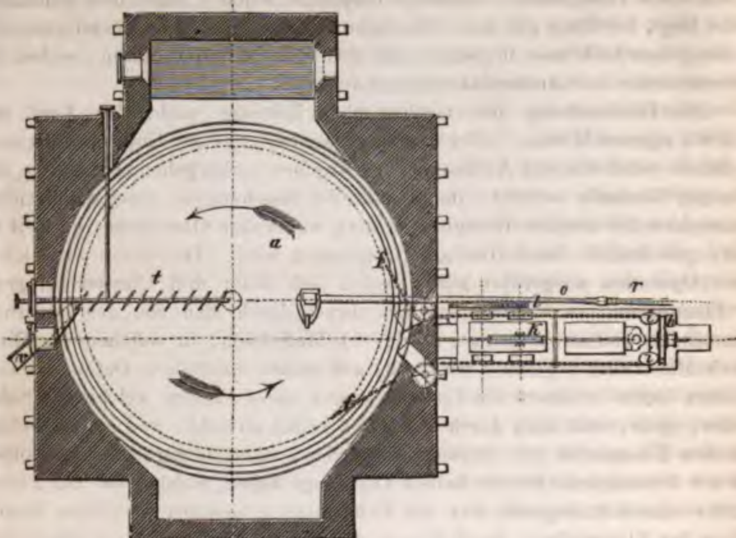
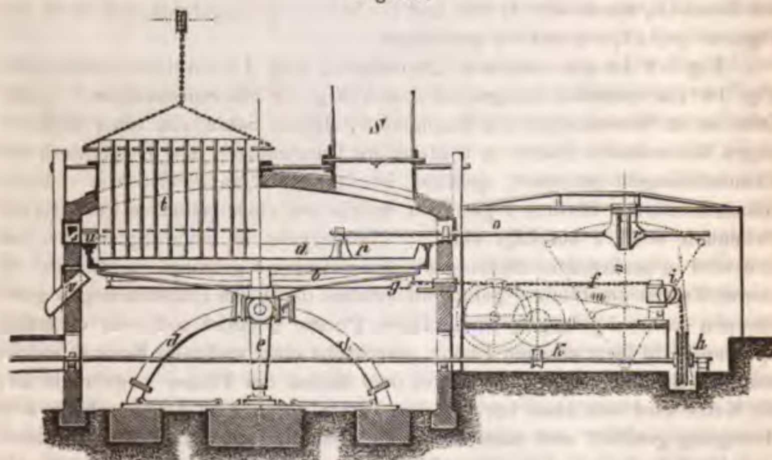


Fig. 17.



Bewegung, und das obere gabelförmige Ende von *n* bewegt vermittelst in Coulissen gehender Zapfen das Querhaupt *r* mit der Pflugstange und dem

. Die Geschwindigkeiten der kreisförmigen Ofensohle und des Pfluges o angeordnet, dass der Pflug während eines Umganges der Pfanne nehr als um seine eigene Breite vorrückt, so dass jeder Theil der Ofen-von dem Pfluge in seinem Hin- oder Hergange bearbeitet wird. Der vird vermittelst des Rumpfes *s* beschickt und er wird ausgeräumt durch rallelen Eisenplatten *t*, welche in schiefer Richtung über einer radialen auf der dem Pfluge entgegengesetzten Seite der Ofensohle angebracht Diese Platten sind oben und unten unbeweglich mit einander verbun-id an einer Kette aufgehängt, so dass sie durch die Decke des Ofens nselben herausgehoben oder versenkt werden können. atten sind in Fig. 15 und der Stellung zum Aus-i gezeichnet, wobei sie an n der Arbeitsöffnung be-e Platte *u* anstreichen. die Ausräumungs-Platten *t* er Stellung sind, so wirft ede das ihr durch die Um-ig des Herdes zugeführte egen die Peripherie hin in ad der zunächst nach aussen den Platte, von welcher es r nächsten Umdrehung wie-iter nach aussen geworfen bis es schliesslich an der *u* in der Arbeitsöffnung mt, und aus dem Herdrande auf eine Rinne *v* geworfen durch welche es auf den ausserhalb des Ofens fällt. der Ofen in Arbeit ist, i die Platten durch die emporgezogen und die ng durch welche sie pas-wird durch einen Schieber ossen (Fig. 18)."

Fig. 18.

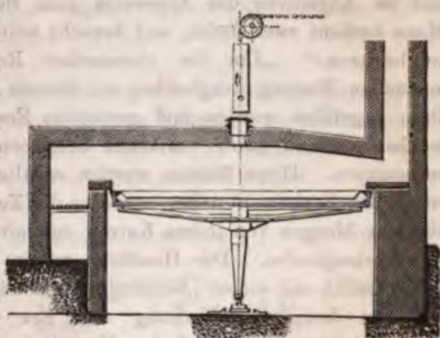
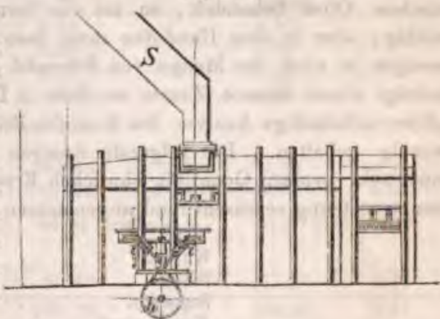


Fig. 19.



„Die Arbeit in dem Ofen geschieht folgendermassen, angefangen damit er für eine neue Charge fertig ist. Der Herd wird in beständiger on gehalten, und die Charge (5 Tonnen pulverisirtes Erz mit der en Menge Salz gemischt) wird aus dem Rumpf in den Ofen einlaufen n; zu gleicher Zeit wird sie ausgebreitet, indem man die Ausräumungs-i etwa 24 Centimeter über dem Herd aufgehängt hält. Die Platten i dann aufgezogen und die Ofendecke geschlossen. Der Herd rotirt al per Minute, und der Pflug legt seinen Weg nach einer Richtung in Minuten zurück, wobei er die Oberfläche des Erzes in einer spiraligen

Furche zurücklässt. Die Bewegungen sind so adjustirt, dass der Pflug bei seinem Rückwege zwischen den bei seinem Hinwege beschriebenen Linien hingeht, gerade über den erhabenen Stellen, so dass bei jedem Wege die Furchen an eine andere Stelle kommen und eine neue Oberfläche der oxydirenden Wirkung der heissen Feuergase ausgesetzt wird. Wenn das Erz hinreichend geröstet ist, wovon man sich durch Probeziehen versichert, das heisst in der Regel (wenn Erzrückstände von der unten anzugebenden Zusammensetzung angewendet werden) in etwa 9 Stunden nach dem Chargiren, werden die Ausräum-Platten herabgelassen bis sie in Berührung mit dem rotirenden Herd kommen, und werfen dann das Erz in einem schnellen Strome über die Rinne hinaus." „Die einzige Handarbeit besteht im Feuern und im Adjustiren des Apparates zum Beschicken und Ausräumen. Ein Mann bedient zwei Oefen, und braucht weiter keine Erfahrung als im Feuern zu besitzen." „Um die chemischen Resultate der mechanischen und manuellen Röstung vergleichen zu können, wurden Erzmuster wie sie dem Ofen zugeführt wurden und geröstetes Erz, wie es herauskam, aus zwölf mechanisch und zwölf von Hand betriebenen Oefen während einer Woche entnommen. Diese Muster wurden erhalten indem man eine kleine Menge von jedem Erzkarren nahm sowie er die Zerkleinerungs-Mühle verliess, und ähnliche Mengen von jedem Karren calcinirten Erzes auf seinem Wege nach den Auslaugkufen. Die Handöfen waren von der unter 3) beschriebenen Art, nämlich mit einem „Schutzgewölbe" versehen. Beide Arten Oefen wurden mit derselben Mischung von Erz und Salz beschickt. Das Erz war gerösteter Kies, und das Verhältniss des Kochsalzes $7^1/_2$ Proc. vom Gewichte des ersteren. Wenn man diese Mischung in dem mechanischen Ofen behandelt, so ist ein fernerer Zusatz von Salz niemals nöthig; aber in dem Handofen muss man noch Salz zusetzen, mehr oder weniger je nach der Menge von Schwefel in dem Erze. Im Durchschnitt beträgt dieser fernere Zusatz an Salz 5 Proc. vom Gewichte des Erzes." „Eine vollständige Analyse des Kiesöfen-Rückstandes wurde nicht für nothwendig gehalten. Die folgende Analyse eines Durchschnittsmusters von einer sehr grossen Quantität ähnlichen Erzes kann als seine allgemeine Zusammensetzung repräsentirend angenommen werden:

Kupfer	1,78
Eisen	4,88
Schwefel	4,63
Kupferoxyd	2,75
Bleioxyd	0,84
Zinkoxyd	0,47
Kalk	0,28
Eisenoxyd	76,88
Schwefelsäure . . .	5,35
Arsensäure	0,25
Unlösliches	1,40
	99,51

„Kobalt, Wismuth, Silber und Gold sind in kleinen Quantitäten vorhanden."

„Da der Zweck der Röstung die Oxydation der Sulfure und die Produktion von löslichen Kupferverbindungen war, so wurden die unten angeführten Proben gemacht als die im Ofen geschehene Arbeit indicirend, und sie sind, zur Vergleichung, mit denselben Proben zusammengestellt wie sie aus der eben angeführten Analyse resultiren:

	Proben nach der obigen Analyse	Erz- und Salz-Mischung 8. bis 15. Jan. 1872
Kupfer, löslich in Wasser	1,65	1,19
,, löslich in Salzsäure	0,55	0,65
,, unlöslich	1,78	1,31
Schwefelsäure	5,35	5,13
Schwefel	4,63	4,07
Chlornatrium		7,46

„Die Muster von Erz nach der Röstung wurden nicht vollständig analysirt, sondern mit Wasser und mit verdünnter Salzsäure gewaschen und die Lösungen jede für sich analysirt, um die Resultate so darzustellen, wie sie beim Oxydiren im grossen Maassstabe erhalten werden würden:

	Mechanischer Ofen Erz	Kupfer Proc.	Handofen Erz	Kupfer Proc.
Löslich in Wasser				
Kupferchlorid	4,16	1,96	3,81	1,82
Kupferchlorür	keines		0,19	0,12
Kupfersulfat	1,83	0,81	keines	
Eisenprotosulfat	0,15		keines	
Eisenpersulfat	0,75		keines	
Zinksulfat	2,01		1,95	
Kalksulfat	1,29		1,39	
Natriumsulfat	9,17		11,13	
Chlornatrium	keines		2,64	
Löslich in verdünnter Salzsäure				
Kupferchlorür	0,015	0,1	0,33	0,21
Kupferoxyd	0,225	0,18	1,01	0,81
Bleisulfat, Eisenperoxyd	nicht bestimmt		nicht bestimmt	
Rückstand (durch Differenz)	80,40	0,8	77,55	0,11
sogen. *purple ore*	100,00	3,04	100,00	3,07
Chlornatrium äquivalent den Natriumsalzen wie oben	7,56		11,81	

„Die folgende Tabelle des Kupfergehaltes in dem verwendeten Kiesrückstande und beider Varietäten des calcinirten Erzes stellt die Resultate in ihrem Einflusse auf die Kupferextraction dar. Die Zahlen geben den Totalgehalt an Kupfer in den verschiedenen Mustern an, welches durch Waschen mit Wasser und mit verdünnter Säure gewinnbar ist, und den Antheil von Kupfer, welcher im grossen Maassstabe nicht gewinnbar ist:

	Kiesrückstand	Geröstetes Erz Mechanische Oefen	Geröstetes Erz Handöfen
Kupfer, löslich in Wasser .	37,8	91,1	63,2
,, in verd. Salzsäure .	20,6	6,3	33,2
,, unlöslich	41,6	2,6	3,6
	100,0	100,0	100,0

„Der verhältnissmässig sehr geringe Antheil von Kupferchlorür und Kupferoxyd in dem mechanischen Ofen rührt wahrscheinlich von der gleichmässigen Erhitzung und der gründlichen Wirkung des Pfluges zum Mischen der Beschickung und zur häufigen Erneuerung der den Feuergasen ausgesetzten Oberfläche her. Die Gegenwart von Eisen- und Kupfersulfat in erheblichen Mengen rührt augenscheinlich daher, dass kein Theil des Erzes in irgend welchem Moment auf längere Zeit in der Nähe der Feuerbrücke oder der Wirkung der Flamme ausgesetzt bleibt. „Die Resultate wie sie in den Analysen gezeigt sind, beweisen die verhältnissmässige Unvollkommenheit der Handarbeit. Die angewendete Menge von Salz, 11,81 Proc., sollte durch die vollständige Oxydation von 3,23 Proc. Schwefel zersetzt werden, und doch, nach der Röstung in Mischung mit Erz welches 2,05 Proc. Schwefel als Schwefelsäure und 4,07 Proc. Schwefel als Sulfüre enthält, welche letzteren während der Operation in Gegenwart von Salz und einem Ueberschusse von erhitzter Luft beinahe ganz und gar oxydirt werden, finden wir beinahe ein Viertel des Salzes unzersetzt. Hinwiederum, während die 9,17 Proc. zersetzten Salzes äquivalent mit 5 Proc. Kupfer sind, finden wir nur 2,15 Proc. chlorürt, und 0,81 als Oxyde, aber kein Sulfat. Auf der anderen Seite finden wir in dem mechanischen Ofen die $7^1/_2$ Proc. Salz welche angewandt wurden, vollkommen zersetzt und 2,77 Proc. des Kupfers chlorürt und sulfatisirt, mit nur 0,18 Proc. als Oxyd. Die Abwesenheit von Sulfaten und Anwesenheit einer verhältnissmässig grossen Menge von Kupferchlorür in Erz von Handöfen, scheint auf übermässige Erhitzung in einem späteren Stadium der Operation hinzuweisen. Die verhältnissmässig lange Zeit welche das Erz auf der Oberfläche der Beschickung der Flammenwirkung ausgesetzt ist, ohne umgewendet zu werden, lässt es in dem Handofen stärker erhitzt werden, selbst wenn die wirkliche Hitze nicht grösser als in dem mechanischen Ofen ist, in welchem, da die Oberfläche des Erzes fortwährend wechselt und es nie auf längere Zeit der Feuerbrücke nahe ist, es kaum möglich ist dass irgend ein Theil der Beschickung erhitzt wird. Bei keiner möglichen Form des Handofens kann man die Arbeit mit der für Fabrikoperationen nöthigen Schnelligkeit ausführen und zu gleicher Zeit übermässige Erhitzung von einzelnen Stellen des Ofens vermeiden. Dass nur ein verhältnissmässig kleiner Antheil von Kupfer in dem Röstprodukt von dem mechanischen Ofen Säure zu seiner Lösung beansprucht, ist wichtig, weniger wegen der leichteren Auslaugung als wegen der Verminderung der zur Auslaugung erforderlichen Säuremenge. Die Ersparniss an Säure ist nicht von Wichtigkeit an und für sich, da ja eine hinreichende Menge verdünnter Säure bei der Condensirung der Gase von den Calciniröfen erhalten wird; aber da diese Gase von Wismuth- und Arsenchlorür begleitet werden,

welche sich bei der Calcination verflüchtigen, so ergeben sie eine unreine Säure, welche in die Lösungen eine verhältnissmässig grosse Menge dieser Metalle zur Fällung mit dem Kupfer zurückführt. Das Verhältniss in welchem Arsen und Wismuth zu dem gewinnbaren Kupfer in den hier betrachteten Erzen stehen, wird am besten gezeigt wenn man es in Procenten des Kupfers ausdrückt:

Kupfer . .	2,96 Proc.	= 100
Arsen . .	0,16	5,4
Wismuth .	0,01	0,3

„Nicht die ganze Menge dieses Arsens und Wismuthes wird condensirt und in die Lösungen zurückgeführt; aber wenn man bedenkt dass ein sehr geringer Gehalt an diesen Körpern die Qualität des Kupfers ernstlich afficirt, und dass die Gegenwart von nur einem Zehntel der angeführten Menge Arsen in raffinirtem Kupfer es für die allergewöhnlichsten Verwendungen untauglich machen würde, so wird es sehr klar, wie wünschenswerth es ist, die kleinst mögliche Menge solcher Säure in der Auslaugung zu verwenden. Die Verminderung der Quantität des Salzes in dem mechanischen Ofen hat, ausser der Ersparung des Salzes selbst, ein noch wichtigeres Resultat in dem Umstande, dass die bei der Auslaugung des gerösteten Erzes erhaltenen Lösungen frei von Kochsalz sind, und dass es mithin möglich ist, aus den rückständigen Lösungen (nach der Fällung des Kupfers ein Natriumsulfat zu gewinnen, welches hinreichend rein zur Sodafabrikation ist. Der Unterschied wird deutlicher, wenn wir betrachten aus was die Salzmischung aus dem Handofen bestehen würde, nämlich:

	Procente des Erzes	Salzmasse = 100
schwefelsaures Natron .	11,13	80,8
Chlornatrium	2,64	19,2
	13,77	100,0

„Mit anderen Worten, das reinste Sulfat welches durch irgend welche einfache Behandlung der rückständigen Lösungen erhalten werden könnte, würde volle 19 Proc. Chlornatrium enthalten."

Soweit der Bericht Gibb's, welchem der Verf. die folgenden Bemerkungen beifügt. Der ganze Ofen ist überwölbt, so dass die Seitenwände sich in einem Abstande von einem Zoll von dem Rande des Drehherdes befinden. Das Mauerwerk reicht bis ganz auf den Boden, und die unter dem Herde selbst befindliche Maschinerie ist nur durch eine eiserne, für gewöhnlich verschlossene Thür zugänglich, wodurch sie vor dem (sehr stark auftretenden) Kohlen- und Erzstaub gesichert wird. Alle Theile der Maschinerie, namentlich auch die zur Hin- und Herbewegung des Pfluges dienenden, sind ausserordentlich stark gearbeitet, und haben dadurch schon seit 18 Monaten ohne Reparaturen ausgehalten. Der (gusseiserne) Pflug muss alle 14 Tage ausgewechselt werden, was immerhin viel weniger kostet als das in den Handöfen zu Grunde gehende Gezähe. Die Ausräumungsplatten sind von sehr starkem Blech angefertigt und werden vermittelst einer Kette und

eines Handkrahnes eingelassen und ausgehoben. Die Platten leiden nicht sehr stark durch Oxydation, weil sie nur sehr kurze Zeit der Flamme ausgesetzt sind, was den Gibb'schen Ofen sehr vortheilhaft von Brunton's und von Parkes' mechanischen Ofeneinrichtungen unterscheidet. Der Spalt im Ofengewölbe, durch welchen die Platten eingelassen werden, und welcher nur bis zum Centrum reichen würde, setzt sich ganz querüber fort, um den Beschickungs-Rumpf aufzunehmen und eine anderweitige Unterbrechung des Ofengewölbes zu vermeiden. Die erforderliche Triebkraft wird durch zwei Dampfmaschinen von je 18 Pferdestärken für alle 12 Oefen geleistet, und es hat sich herausgestellt dass viel schwächere Maschinen für den Zweck hinreichend gewesen sein würden. Auch bei dem mechanischen Ofen geht man nicht nach der Zeit (welche im Durchschnitt 9 Stunden betragen soll), um die Beendigung der Röstung zu ermitteln, sondern zieht Proben, wäscht sie mit Wasser und verdünnter Salzsäure (ganz wie im Grossen), kocht den Rückstand dann mit Königswasser, übersättigt mit Ammoniak und lässt absetzen; indem man immer Probelöffel von demselben Inhalt und Absetzgläser von gleicher Grösse und Gestalt anwendet, erhält man eine für die practische Arbeit vollkommen hinreichend genaue Farbenreaction. Von den beiden Produkten, welche in den Calciniröfen erzeugt werden, dem festen und dem gasförmigen, ist über das letztere weiter nichts zu sagen als dass die Gase sämmtlich durch Condensationsthürme gehen, bevor sie in den Schornstein gelangen, und dass die entstehende schwache Salzsäure, welche auch ein wenig Kupferchlorid (Arsenchlorid etc.) enthält, beim Auslaugen des Röstgutes mit verwendet wird. Das feste Produkt, das Röstgut wird in eisernen Wagen vermittelst schmalspuriger Eisenbahnen und Drehscheiben direct von den Oefen über jeden der Auslaugbehälter gebracht und von oben in dieselben entleert. Die Auslaugungsbottiche sind inwendig 3,2 Meter im Gevierte und 1,3 Meter tief, und bestehen aus starken Holzbohlen welche durch Schraubenbolzen von oben nach unten und seitlich zusammengehalten werden. Die billigeren Metalle sind für eine so saure Flüssigkeit selbstredend ausgeschlossen, selbst Blei ist ganz unanwendbar, da es heisser Salzsäure nicht widersteht; Steinplatten lassen sich aber auch nicht anwenden, weil dieselben beim Einschütten rothglühender Masse zu leicht springen würden, und Asphalt etc. würde der letzteren auch nicht widerstehen. Man ist also eben auf Holz angewiesen, und da es unmöglich ist, solche grosse Gefässe, bei der rauhen Behandlung welcher sie ausgesetzt werden müssen, auf die Länge dicht gegen die heisse, saure Lauge zu halten, so hat man in der beschriebenen Fabrik davon ganz abgesehen und das ganze Local, unter und zwischen den Bottichen, mit einer dicken Schicht Asphalt überzogen, die sich nach einem Sammelbrunnen hinsenkt, in welchem alle aus den Fugen der Bottiche entweichenden kupferhaltigen Laugen sich sammeln und wieder zurückgepumpt werden können. Für Leitungsröhren wendet man Thon und Kautschuk an. Das Auslaugen beginnt mit schwacher Lauge von einer vorhergehenden Operation, welche sich durch das Einschütten der heissen Masse erwärmt, wird dann fortgesetzt, zunächst mit heissem Wasser, und schliesslich mit der schwachen Säure von den Conden-

sationsthürmen, welche durch eine Rohrleitung von Kautschuk, mit durch Quetschhähne verschlossenen Abzweigungen nach jedem Bottiche, überall hingeführt wird wo sie erforderlich ist. Man macht natürlich die Auslaugung so gründlich wie möglich, und reichert doch auf der anderen Seite die Laugen thunlichst an; die Laugerei nimmt daher eine bedeutende Anzahl von Gefässen und grossen Raum in Anspruch. Meist erreicht man eine Grädigkeit der Lauge von 1,100 spec. Gewicht; ihre Zusammensetzung wird weiter unten gegeben werden. Der Laugungsrückstand, bekannt unter dem Namen *purple ore* besteht im Wesentlichen aus Eisenoxyd, vollkommen frei von Schwefel, aber gemischt mit allen ursprünglichen (kieseligen etc.) Verunreinigungen des verwendeten Kieses. Früher hatte man für diesen Artikel so gut wie gar keine Verwendung, und derselbe häufte sich in enormen Halden in der Nähe der Kupferextractionsfabriken an; heutzutage aber bildet gerade das *purple ore* einen wesentlichen Factor der Rentabilität solcher Fabriken, seitdem es nicht nur als „*fettling*" (Futtermaterial) in den Puddelöfen, sondern auch direct in den Hohöfen angewendet wird. So viel bekannt, hat Berkley (Dirigent der Palmer'schen Hohöfen in Jarrow-on-Tyne) das Verdienst die directe Anwendung des *purple ore* in Hohöfen zuerst durchgesetzt zu haben. Für diesen Zweck wird das *purple ore* um so mehr geschätzt, je freier es von kieseliger Gangart ist, und aus diesem Grunde wird das aus spanischem und portugiesischem Kies stammende Erz dem aus Norwegen stammenden vorgezogen. Uebrigens wird ein Theil des *purple ore* in den Kupferfabriken selbst zu Eisenschwamm reducirt, um zur Fällung des Kupfers zu dienen.

Die Kupferlauge hat folgende durchschnittliche Zusammensetzung in Grains per Gallon (dessen Inhalt 70000 Grains Wasser entspricht):

Natriumsulfat	10092
Natriumchlorid	4474
Chlor in Verbindung mit schweren Metallen	4630
Kupfer (davon 405 Grains als Kupferchlorür)	3700
Zink	480
Blei	40
Eisen	32
Calcium	52
Silber	3,06

Wenn man das Kupfer aus einer Lösung dieser Art durch metallisches Eisen niederschlägt, so werden die Chloride des Kupfers durch Eisenchlorür substituirt, und wenn man die von dem metallischen Kupfer abgehende Lauge eindampft, calcinirt und bei Luftzutritt erhitzt, so wird das Eisenchlorür in Eisenoxyd verwandelt, von welchem man dann das Natriumsulfat durch Auslaugen trennen kann, selbstredend jedoch zugleich mit dem Natriumchlorid. Aus einer Lauge von obiger Zusammensetzung z. B. würde man schliesslich ein Salzgemenge erhalten, welches in 100 Thln. 69 Natriumsulfat und 31 Natriumchlorid enthalten würde. Ein solches Salzgemisch, dessen Gewinnung einigermassen erhebliche Kosten verursachen würde, ist technisch nicht verwerthbar, und wesentlich aus diesem Grunde hatte man früher allgemein und

hat man noch jetzt in fast allen Fabriken von seiner Gewinnung überhaupt abgesehen.

Ganz anders stellt es sich dar, wenn man die Laugen betrachtet, welche aus dem mit „mechanischen" Oefen erhaltenen Röstgute resultiren, da man in diesen keinen Ueberschuss an Chlornatrium zu nehmen braucht, und nach der Röstung dasselbe vollkommen verschwunden ist, wie aus den Gibb'schen Angaben über den Dreherd hervorgeht. Im Gegentheil, ein nicht unbedeutender Theil des Kupfers befindet sich darin als Sulfat, so dass man, wenn man die Produkte beider Arten Oefen zusammenmischt, das in den Handöfen zurückbleibende Chlornatrium noch grösstentheils umsetzt, und Laugen von folgender Zusammensetzung erhält (Durchschnitt aus mehrere Tage hindurch genommenen Fabrikationsproben, nach Gibb):

	Gramme per Liter
Kupferchlorid . . .	53,2
Kupferchlorür . . .	0,8
Bleisulfat	0,8
Eisenprotosulfat . . .	4,3
Zinksulfat	10,1
Calciumsulfat . . .	5,0
Natriumsulfat	110,9
Natriumchlorid . . .	4,1

Wenn man sämmtliche Natriumsalze = 100 setzt, so würde diese Lösung ergeben:

Natriumsulfat . .	96,4
Natriumchlorid . .	3,6
	100,0

Ein solches Gemenge ist zur Sodafabrikation vollkommen tauglich, und man sieht daraus mit einem Blick den Vortheil, welchen es gewährt, wenn auch nur die Hälfte der Calciniröfen „mechanische" sind, wo dann, wie man aus den oben gemachten Angaben entnehmen kann, das Verhältniss von mit Handarbeit geröstetem Erz zu dem mechanisch gerösteten wie 4 : 6 ist. Den vollen Vortheil erhält man freilich erst wenn die Fällung des Kupfers nicht mit Eisen, sondern mit Schwefelwasserstoff geschieht.

Die Kupferlaugen werden nun zur Abscheidung des Kupfers behandelt. In allen übrigen Fabriken geschieht dies vermittelst metallischen Eisens, und auch in der beschriebenen Fabrik noch theilweise, weil sie noch nicht ganz nach dem Gibb'schen System umgeändert ist. Manche Fabriken bedienen sich zur Kupferfällung des Brucheisens, besonders der Abfälle von Kesselblech; in den grössten Fabriken ist dieses jedoch schon längst durch den aus *purple ore* reducirten Eisenschwamm ersetzt worden. Zur Darstellung des schwammförmigen Eisens dienen in verschiedenen Fabriken sehr verschiedene Oefen. Man hat früher Muffelöfen für die besten gehalten, doch ist die zur Reduktion des Eisens erforderliche Hitze so gross, dass nicht nur eine sehr erhebliche Kohlenverschwendung dabei stattfindet, sondern auch das innere Gewölbe (die eigentliche Muffel) sehr schnell arbeitsunfähig wird; daher zieht man jetzt Flammöfen vor, bei denen jedoch die Luft durch eine

ziemlich tiefe Kohlenschicht in der Feuerung ihres Sauerstoffes möglichst beraubt sein muss; auch müssen sämmtliche Arbeits- (Eintragungs-) Oeffnungen auf das Sorgfältigste verschlossen und verschmiert sein. Man nimmt auch in der Beschickung einen Ueberschuss an Reduktionsmittel, nämlich 30 Theile Kohlen auf 100 Theile Eisenoxyd. Vor dem Gebrauche wird der Eisenschwamm unter einem Kollergange gemahlen, und dann in die Kupferlauge eingetragen und darin umgerührt (am besten durch ein mechanisches Rührwerk), wobei er fast augenblicklich wirkt. Das präcipitirte Kupfer wird dann ausgewaschen, und geht zu den Schmelzöfen. Die Fällung geschieht in vier flachen Holzbottichen.

Das Princip des Verfahrens von Gibb und Gelstharp ist, zur Fällung des Kupfers Schwefelwasserstoff zu verwenden, welchen man gewinnt, indem man zu gleicher Zeit die von dem gefällten Kupfer abgehenden Laugen auf kohlensaures Natron[1]) verarbeitet. Der Einfachheit wegen nimmt der Verf. zunächst die Fällung des Kupfers als geschehen, und verfolgt die davon abgelassene Lauge weiter, deren Zusammensetzung man aus der zuletzt gegebenen Analyse der Kupferlauge entnehmen kann. Es versteht sich von selbst, dass man an der Stelle der Kupfer- und Bleisalze darin freie Säure haben wird; der einzig werthvolle Bestandtheil darin ist jedoch das Natriumsulfat, welches bei Anwendung der Drehherde eben hinreichend frei von Chlorid ist. Der erste Schritt ist das Eindampfen der Lauge zur Trockniss, was freilich gleich solche Schwierigkeiten darbot, dass weniger muthige Techniker davor zurückgeschreckt wären. Nach vielen Versuchen gelang es jedoch, die grosse Schwierigkeit, so saure Laugen zur Trockniss zu bringen, in folgender Weise zu überwinden. Das Eindampfen geschieht in einem Flammofen, dessen Sohle aus einem umgekehrten Gewölbe besteht. Der ganze innere Raum zwischen dem Fundamente und der Sohle ist mit „*puddle*" (eingesumpftem, geschlagenem und dicht eingestampftem fetten Thon oder Lehm) gefüllt, so dass er ganz dicht gegen Wasser wird. Die calcinirte Masse, welche im Wesentlichen aus calcinirtem Glaubersalz besteht (natürlich verunreinigt mit etwas Kochsalz und den nicht durch Schwefelwasserstoff präcipitirten Metallen), wird nun zu Schwefelnatrium reducirt. Diess geschieht in einem Flammofen mit zwei Arbeitsbetten, ganz ähnlich einem gewöhnlichen Sodaofen. Man muss natürlich den Luftzutritt durch die Arbeitsthüren etc. möglichst beschränken. Man muss sich hüten so stark zu feuern dass die Masse zum Schmelzen käme. Jede Charge besteht aus 10 Centner Sulfat und 7 Centner Kohlenklein; die Zeit jeder Reduktion beträgt drei Stunden, wornach die gefrittete Masse in einen eisernen Wagen ausgezogen wird, der gross genug ist, um sie ganz aufzunehmen, und dann sogleich mit Sand bedeckt wird, bis sie an die Reihe kommt in die Auslauggefässe chargirt zu werden. Diess ist in diesem Falle noch besser als die bei dem schwammförmigen Eisen angeführten Aus-

---

1) Bezüglich der schon so oft versuchten Darstellung von Soda aus Schwefelnatrium und Kohlensäure vergl. Jahresbericht 1861 p. 165; 1865 p. 238; 1862 p. 226 u. R. Wagner, Chem. Fabrikindustrie, Leipzig 1869 p. 279.

leerungskästen, und der Sand schadet gar nicht. Eine Durchschnittsprobe aus einer Anzahl Fritten ergab folgendes Resultat:

		Procentigkeit vom ganzen Natrongehalte
Schwefelnatrium	34,86	
Natriumcarbonat	2,40	
Natriumsilicat	1,64	
Natriumaluminat	0,15	
Natron in diesen Salzen, verwerthbar als Handelswaare	29,90	89,71
Natriumhyposulfit	0,80	
Natriumsulfat	0,66	
Natriumchlorid	2,45	
Natriumsulfocyanid	0,30	
Natron in diesen Salzen, nicht verwerthbar.	2,08	6,22
Rückstand (*tank waste*) durch Differenz .	56,74	
	100,00	
Natron, unlöslich in Wasser	1,36	4,07
		100,00

Das Auslaugen der Masse erfolgt in einem Systeme von vier Eisenblech-Gefässen, welche nach Shank's Methode verbunden und den in Sodafabriken für die rohe Soda gebräuchlichen ganz ähnlich sind, nur sind sie zur Verhütung von Oxydation dicht bedeckt. Sie haben Mannlöcher im Deckel und gerade über dem falschen Siebboden, das letztere zum Ausräumen und theilweisen Einfüllen. Die mittlere Zusammensetzung des Auslaugungs-Rückstandes wird durch folgende Analyse repräsentirt:

Schwefeleisen (FeS)	5,26
Schwefelzink . .	9,00
Schwefelcalcium .	4,26
Thonerde . . .	2,22
Kieselsäure . . .	5,16
Natron	2,39
Magnesia . . .	1,24
Kohle	69,70
	99,23

Derselbe wird vor der Hand nicht verwendet, obwohl der Zinkgehalt desselben möglicher Weise einmal Veranlassung dazu geben dürfte. Die resultirende Lauge, deren wesentlichster Bestandtheil Schwefelnatrium ist, darf nicht stärker als von 1,20 spec. Gewicht gemacht werden, weil sie sonst Krystalle auszuscheiden anfängt; sie setzt sich erst in bedeckten Klärkästen ab, und wird dann in eine Reihe von dicht geschlossenen eisernen Kästen gepumpt, worin sie mit Kohlensäure behandelt wird. Die Kohlensäure wird auf folgende Weise erhalten. In einem stehenden, einem Kupolofen ähnlichen Cylinder von starkem Eisenblech mit Chamottefütterung befindet sich eine Schicht glühender Koks von 2 Meter Höhe. Eine doppeltwirkende Gebläsemaschine treibt Luft mit einem Drucke von 7 Pfd. per Quadratzoll durch die Koks, welche in Folge ihrer tiefen Schichtung die

anfangs gebildete Kohlensäure fast vollständig als Kohlenoxyd oben auslassen. Dasselbe (mit dem Stickstoff der Luft) wird durch ein eisernes Rohr herab und seitlich in den Boden eines dem ersten ganz ähnlichen Kupolofens geführt, welcher mit Kalkstein gefüllt ist. Dicht vor dem Eintritte des Gases wird ihm atmosphärische Luft beigemischt, jedoch in nicht ganz hinreichender Menge um alles Kohlenoxyd zu verbrennen, so dass nur die Hauptmenge des letzteren in Kohlensäure übergeht, und bei regelrechtem Betriebe gar kein freier Sauerstoff übrig bleibt. Die an und für sich heissen, und durch die Verbrennung des Kohlenoxydes noch viel mehr erhitzten Gase zersetzen den Kalkstein und reichern sich bedeutend mit Kohlensäure an, nämlich von 15 oder 16 auf 21 Volumprocente. Das oben austretende Gemisch von Kohlensäure, etwas Kohlenoxyd und Stickstoff, wird in einer 0,6 Meter weiten Röhre abgeleitet und zunächst durch einen Wasserbehälter geführt, um gekühlt und gewaschen zu werden. Von da geht es nun, noch immer unter dem Druck der Gebläsemaschine, zu den die Schwefelnatriumlauge enthaltenden Eisengefässen. Die jetzt auf 18 Centimeter zusammengezogene Rohrleitung ist derartig eingerichtet, dass man das Gas nicht nur beliebig in jedes einzelne Gefäss, sondern auch in jede beliebige Combination der (fünf) Gefässe leiten kann; ebenso kann man mit dem austretenden Gemisch von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, oder fast reinem Schwefelwasserstoff (vom Stickstoff abgesehen) verfahren, und dasselbe entweder in jedes einzelne, oder mehrere Gefässe einleiten, oder in das zu den Kupferfällungsgefässen gehende Hauptrohr ableiten. Es lässt sich wohl denken dass diess eine ziemlich complicirte Einrichtung erfordert, und in der That hat es sich auch unmöglich gezeigt, den Zweck mit weniger als vier Absperrventilen für jedes der fünf Gefässe, im Ganzen also 20, zu erreichen (wie sogleich zu beschreiben). Die Arbeit wird so geführt dass das frische Gas immer zuerst durch einen Behälter geht dessen Inhalt schon nahezu umgesetzt ist, und darauf durch einen frisch gefüllten; alsdann ist es hinreichend mit Schwefelwasserstoff gesättigt, und mehr als zwei Kästen in einer Reihe braucht man nicht anzuwenden. Es bleibt dann in dem Gase nur 1 Proc. Kohlensäure zurück, also 5 Proc. von der ganzen ursprünglich vorhandenen Menge desselben.

Das Gas wird durch ein Rohr auf den Boden jedes Kastens geführt, unterhalb eines falschen Siebbodens welcher den einzigen Zweck hat es in feine Blasen zu zertheilen. Das Gas tritt dann oben aus, und in den zweiten Kasten ebenfalls unter dem Siebboden ein. Die Wirkung des Gases auf die Schwefelnatriumlösung ist im Wesentlichen die, dass dasselbe in kohlensaures Natron umgesetzt wird. Nur $^1/_4$ Proc. des Natrons setzt sich in unterschwefligsaures Salz um, weil doch Berührung mit Luft nicht absolut ausschliessbar ist, und etwa 2 Proc. bleiben als Sulfür zurück. Die umgesetzte Lauge, welche schwach nach Schwefelwasserstoff riecht, wird in Klärgefässe abgelassen und dann in Pfannen mit oberschlächtigem Feuer bis zur Breiconsistenz eingedampft, in eiserne Filter herausgezogen und das abgetropfte Salz in Calciniröfen getrocknet; Alles in Apparaten und nach dem Verfahren genau eben so wie in den Sodafabriken des Distriktes. Aus eigener Anschauung konnte Verf. sich überzeugen, dass die erhaltene calcinirte

Soda ihrer Farbe oder sonstigem Aussehen nach vollkommen mit dem Produkte gewöhnlicher Sodafabriken concurriren kann; ihre Zusammensetzung ist nach Gibb die folgende (bei regelrechter Entwickelung der Kohlensäure, wie oben beschrieben):

Natrium-Carbonat . .	86,12	Verwerthbares Natron 51,48 Proc.
,, Hydrat . .	0,00	
,, Silicat . .	0,55	
,, Aluminat . .	0,10	
,, Sulfit . . .	0,26	
,, Sulfür , .	0,00	
,, Sulfat . . .	7,23	
,, Chlorid . .	4,38	
Calciumcarbonat . .	0,06	
Eisenoxyd	0,05	
Unlöslich	0,88	
	99,63	

Der Schwefelwasserstoff trifft mit der vom *purple ore* abfliessenden Kupferlauge zusammen, in hölzernen Gefässen, vier an der Zahl, welche dicht bedeckt sind, weil das Gas noch immer unter etwas Druck steht, von dem Gebläse herrührend; doch findet diess immer nur in dem ersten der zwei zusammenwirkenden Gefässe statt; aus dem zweiten entweicht das Gas in's Freie. Dem Princip nach sind diese Gefässe genau so angeordnet wie die Eisenkästen für Schwefelnatriumlauge, nämlich so dass man das Gas in jede beliebige Combination von Gefässen einleiten und aus ihnen ausleiten kann; auch hier arbeiten immer zwei Gefässe zusammen. Die eisernen Zweigrohre mit Ventilen sind aber hier durch weite Kautschukröhren mit Quetschhähnen ersetzt. Auch ist kein Abführungsrohr erforderlich, sondern jedes Gefäss hat ein hölzernes, durch das Dach gehendes Abführungsrohr für sich. Der Schwefelwasserstoff ist nach dem Passiren einmal durch schon halb gefällte und dann durch frische Lauge so ausgenutzt, dass man in dem Abführungsrohre durch den Geruch nichts mehr davon wahrnehmen kann. Nach beendigter Fällung wird die ganze Masse, Flüssigkeit und Niederschlag zusammen, in unterstehende Kufen abgelassen, und dann durch einen hölzernen Luftdruckapparat (*monte-jus*) wie oben beschrieben in die Filter gepresst. Das Filtriren des zarten Schwefelkupferschlammes verursachte anfangs grosse Schwierigkeiten, wird aber jetzt durch die sogen. Needham'schen Filter [1]) auf die folgende Weise bewirkt. Zur Bedienung der beiden Filter, welche die ganze Arbeit der Fabrik besorgen, sind vier Mann erforderlich. Der Kupferschlamm enthält natürlich noch immer etwas Mutterlauge eingeschlossen, welche man jedenfalls besser auswaschen würde (z. B. durch Aufrühren mit Wasser und erneutes Filtriren); vor der Hand geschieht diess aber nicht (so dass man darin 15 Proc. des Glaubersalzes verliert); vielmehr kommt der Schlamm sofort in die Kupferöfen. Die Needham'schen Filter leisten nicht alles Wünschenswerthe, und Gibb ist beschäftigt sie durch geschlossene Holzkästen zu ersetzen, mit falschem Boden, in welchen über dem Doppel-

1) Jahresbericht 1865 p. 478 u. 479.

boden ein Druck von 50 Pfund per Zoll ausgeübt werden soll, um den Schlamm möglichst von Mutterlauge zu befreien. Die Herstellung von Holzgefässen, welche einem solchen Drucke widerstehen, ist natürlich sehr schwierig. Die Kupferöfen sind genau dieselben wie sie in Swansea üblich und z. B. durch Percy's Metallurgie allgemein bekannt geworden sind. In dem erwähnten Werke[1]) finden sich ausführliche Zeichnungen und Beschreibungen der Kupferöfen und der Arbeit nach dem Swansea'schen Verfahren. Es sei also nur erwähnt dass man aus dem rohen Schlamme in dem ersten Ofen auf Stein schmilzt, dann in dem zweiten Ofen den Stein in Rohkupfer (*blister copper*) und in dem dritten auf Garkupfer (*refined copper*) verarbeitet. Das Kupfer verlässt die Fabrik entweder in diesem Zustande, oder wird durch Walzwerke zu Blech oder Stangen verarbeitet. Das Blech erhält in Folge des beim Auswalzen nöthigen Ausglühens einen stahlgrauen Ueberzug von Oxyd, welchen man leicht durch Beizen entfernen könnte, wornach die rein rothe Farbe des Kupfers hervortreten würde. Im Handel (wenigstens in England) wird aber nicht diese rein rothe Farbe, sondern eine eigenthümlich fleckige, schillernde Oberfläche verlangt, und man erhält diese indem man die Bleche in Harn wäscht, in einem Flammofen kurze Zeit erhitzt, beim Ausziehen in Wasser ablöscht und die Bleche in aufrechter Stellung an den Ofen gelehnt trocknen lässt. Der Harn wirkt vermuthlich theilweise durch den bei seiner Fäulniss entstehenden Ammoniakgehalt zur Auflösung des Oxydes, theils durch seine organische Substanz zur Reduktion desselben im Flammofen, was aber nicht ganz gleichmässig vor sich geht und durch Uebrigbleiben einer dünnen Oxydulhaut das Schillern verursacht. Bevor Verf. von dem Gibb'schen Verfahren scheidet, führt er noch an, dass bei demselben der Verbrauch an Kohlen zur Reduktion von Schwefelnatrium u. s. w. geringer als bei Anwendung von Eisenschwamm ist, und die Soda einen reinen Gewinn darstellt.

Elkinston[2]) hat eine Verbesserung in der Darstellung des Kupfers veröffentlicht. Dasselbe besteht im Princip in einer Lösung des in den Kupfersteinen enthaltenen Kupfers mittels Elektricität und in dem Niederschlagen desselben auf andere Platten, wie bei den galvanoplastischen Processen. Die fremden Metalle fallen dabei auf den Boden der Gefässe nieder, in welchem man operirt. Dieser Process ist zur Behandlung des silberhaltigen Kupfers besonders geeignet; auch behandelt man vorzüglich solches Kupfer, welches Silber enthält, jedoch nicht genug, um den Handelswerth desselben zu erhöhen, oder um mit Vortheil nach der alten Methode extrahirt werden zu können. Die neue Methode gestattet, das Silber mit Vortheil zu gewinnen, wenn der Gehalt daran auch noch so gering ist. Man schmilzt das Erz wie beim gewöhnlichen Processe und erhält einen Regulus, welchen man in Platten von 6600 Millim. $\times$ 200 Millim. $\times$ 25 Millim. giesst.

1) J. Percy, Metallurgy, London 1862 Vol. I p. 339 (deutsche Ausgabe von Fr. Knapp; Braunschweig 1862 p. 384).

2) Elkinston, Propagation industrielle 1871 p. 75; Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure 1871 p. 463; Dingl. Journ. CCI p. 560; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1388; Chem. Centralbl. 1871 p. 768.

Ein Ende der Platte wird mit einer T Schiene von geschmiedetem Kupfer verbunden, welche dazu dient, sie aus der Form zu heben, und zwar werden diese geschmiedeten Kupferschienen während des Giessens der Platten in die Form gehalten. Die Platten werden in den Auflösungsraum gebracht, dessen Fussbodenritzen sorgfältig mit Plättchen überdeckt sind, und der eine starke Thonschicht enthält, welche den Fussboden undurchdringlich macht. Letzterer hat eine Böschung von 42 Millim. auf das Meter und ist mit Längenrinnen versehen, welche dazu dienen, feuerfeste (?) Gefässe aufzunehmen, welche durch Keile (Winkel) in gleichem Niveau erhalten werden. Diese Gefässe communiciren mit einander durch Röhren von Guttapercha, welche in jedem derselben 10 Centim. vom Boden münden. In demselben befindet sich eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, zu welcher man den Kupfervitriol des Handels oder auch eine Lösung nehmen kann, die man sich aus reichen Schlacken selbst darstellt. Wenn nöthig, erschwert man die Circulation der Flüssigkeit zwischen den Gefässen dadurch, dass man die Kautschukröhren, welche die Communication bilden, mittels Klemmen etwas zusammendrückt. Die Rohkupferplatten werden mit ihren T-Balken auf die Gefässe gehängt und lösen sich darin auf. Das aufgelöste Kupfer wird auf Platten von reinem Kupfer gebracht. Es wird jedoch hier der elektrische Strom, statt durch eine galvanische Säure, durch die Thätigkeit verschiedener elektromagnetischer Maschinen hervorgebracht. Die Kupferplatten werden mit Ausnahme der T-Schienen vollständig aufgelöst; die letzteren werden durch einen Wachsüberzug verwahrt, so dass sie wieder benutzt werden können. Die Platten, auf welche niedergeschlagen wird, bestehen aus fast reinem Kupfer; eine jede derselben communicirt durch einen Metalldraht mit der aufzulösenden Platte in dem Nachbargefässe. Das niedergeschlagene Kupfer kann unmittelbar zum Auswalzen dienen, oder es kann zum Guss verkauft werden. Da die Kupfervitriollösung nach und nach schwächer wird und Eisenvitriol aufnimmt, so muss sie von Zeit zu Zeit gänzlich erneuert werden. Wir haben den vorstehenden Aufsatz mitgetheilt, obwohl er vieles unklar lässt; doch kann er Fachmännern vielleicht Veranlassung geben, durch Versuche in der angedeuteten Richtung bei der Kupfergewinnung zu günstigen Resultaten zu gelangen.

Leuschner[1]) theilt seine Erfahrungen über Bleizusatz beim Raffiniren des Kupfers mit[2]). Auf englischen Kupferhütten setzt man dem Kupfer für gewisse Zwecke Blei zu. Bei Walzkupfer geschieht dies stets, weil die englischen Hüttenleute nach ihren Erfahrungen auf das Bestimmteste behaupten, dass dasselbe ohne diesen Zusatz niemals sicher gut gewalzt oder gehämmert werden kann. Bewährte Schmelzer versichern sogar, dass sie das reinste Kupfer von vorzüglicher Qualität mit Blei versetzen würden, wenn es in Blech verwandelt werden sollte, weil sonst kein Mensch im Stande sei, den Erfolg einer guten Walzarbeit zu garantiren. Dem Kupfer

1) Leuschner, Zeitschrift für deutsche Ingenieure 1871 p. 315; Dingl. *Journ. CCII p. 476; Chem.* Centralbl. 1872 p. 39.

*2) Vergl. Jahres*bericht 1871 p. 156.

zur Drahtfabrikation für die Telegraphenleitungen setzt man dagegen weniger Blei zu und möchte es am liebsten ganz vermeiden, wenn nicht auch wiederholte Erfahrungen gemacht worden wären, dass es sonst zu viel Ausschuss giebt. Soll endlich das Kupfer zur Messingfabrikation benutzt werden, so hält man den Bleizusatz für gefährlich und er bleibt fort. Diese Ansichten sind unter den englischen Schmelzern so verbreitet und anerkannt, dass absolut Niemand anders arbeitet. Es mag dahingestellt bleiben, ob diese Annahmen wirklich für alle Kupfersorten zutreffen, und ob sie sich nicht vorzugsweise für die meist sehr unreinen Arten bewähren, welche man in England darstellt. Wenigstens ist es im Mansfeldischen gelungen, auch ohne den Zusatz von Blei bei allerdings reinen Erzen ohne schädliche Beimischungen ein Kupfer zu erzeugen, welches nach allen Richtungen wegen seiner ausgezeichneten Qualität befriedigt. In welcher Weise das Blei wirken mag, kann wohl verschieden beurtheilt werden. Muthmasslich giebt dasselbe dem Metalle nur eine grössere Dichtigkeit und verhindert das Kupfer, zu steigen oder Blasen zu bilden, Zustände, welche das spätere Walzen wegen der sogenannten Schieferstellen natürlich erschweren oder den Erfolg ganz hindern. Bei Verwendung des Kupfers zu galvanischen Zwecken mag dagegen der Bleizusatz die Leitungsfähigkeit stören. Beim Giessen des Kupfers, um durch Vermischung mit anderen Metallen neue Legirungen zu schaffen, insbesondere Messing, ist es natürlich gleichgültig, ob das Kupfer Blasen hat, wenn es nur rein ist, wohl aber wirkt hier ein Zusatz von Blei schädlich; deshalb lässt man ihn auch in England weg. Uebrigens ist kaum anzunehmen, dass das Blei, welches auf den englischen Hütten beim Raffiniren zugesetzt wird, wirklich ganz im Kupfer bleibt. Man kann vielmehr beobachten, dass beim Ausgiessen des sogenannten „*tough cake*“, wie auch schon im Ofen selbst über dem Metallbade Bleidämpfe in grossen Mengen entweichen, und es lässt sich deshalb vermuthen, dass wahrscheinlich der grösste Theil des Bleies dampfförmig wieder fortgeht Der Verf. führt als Beweis dafür, dass bei gutem reinem Kupfer ein Zusatz von Blei nicht erforderlich ist, ausser dem schon angeführten Mansfelder Kupfer auch das russische Paschkoffkupfer an, welches fast chemisch rein ist und keine Spur von Blei enthält, dabei aber doch das ductilste Kupfer ist, welches man überhaupt antrifft.

Atkin's Röstofen[1]). Der oben geschlossene Schacht dieses Ofens, welcher eine Modifikation des Stetefeldt'schen Röstofens[2]) ist, hat oben seitlich einen Trichter zur Aufnahme des zerkleinten Erzes, welches durch einen Ventilator, der gegen die Spitze des Trichters einen Luftstrom blässt, in feiner Vertheilung in den Schacht geschafft wird. Eine Feuerung in etwa $^2/_3$ Höhe erhitzt den Schacht. Das darin röstende Erz fällt auf einen auf der Sohle des Schachtes angebrachten Kippherd, welcher auf einer horizontalen Achse, die durch seine Mitte geht, sich neigen lässt. Es wird

1) San Francisco-Scientif. Presse 1871 XXIII Nr. 8; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 443; Chem. Centralbl. 1872 p. 215.
2) Jahresbericht 1870 p. 92.

auf diesem Herde das Erz durch eine seitliche Feuerung oberhalb desselben noch weiter geröstet und, sobald die Röstung vollendet, durch Umkippen des Herdes mittelst eines aussen angebrachten Hebels in einen Raum unter dem Herd entleert und dieser dann wieder aufgekippt. Damit der Flugstaub noch weiter fortgeröstet werden kann, leitet man denselben zunächst durch einen mit noch mehreren solcher Klippherde und auch einer besonderen Feuerung versehenen Canal, von da über eine Scheidewand weg in eine Rauchfangkammer und dann in die Esse.

Schweissen von Kupfer. Durch mehrere technische Zeitschriften[1]) läuft die Notiz, dass es Wm. Rehbein in Baltimore gelungen sei, „das grosse Geheimniss zu lösen, Kupfer zu schweissen", dass er „für seine Erfindung von der Verein. Staaten-Regierung ein Patent erhalten habe und nebenbei bedeutet worden sei, dass seine Erfindung eine hochwichtige wäre". Ueber das Wesentliche des Verfahrens wird nichts mitgetheilt, obgleich dies doch nach Ertheilung des Verein. Staaten-Patents sehr leicht wäre. Wir erinnern daher daran, dass Ph. Rust[2]) bereits im Jahr 1868 ein vortreffliches Verfahren zum Schweissen von Kupfer angegeben hat.

Wedding[3]) bringt Notizen über den Kupferhüttenbetrieb zu Altenau und Saigerhütte.

De Lafollye[4]) macht Mitheilungen über die volumetrische Bestimmung des Kupfers mittelst Cyankalium. Yoon[5]) spricht seine Bedenken über de Lafollye's Methode aus und erklärt, dass dieselbe im Principe mit der von Buignek im Jahre 1859 veröffentlichten übereinstimme.

Kupferlegirungen.

Ueber die Phosphorbronze[6]) sind im Laufe des Jahres verschiedene Mittheilungen[7]) erschienen. Wir theilen das Wesentlichste daraus im Folgenden mit. Der „Berggeist"[8]) äussert sich in nachstehender Weise: Die Anforderungen, welche man im Allgemeinen an die Geschützbronze stellen kann, sind: Dichtigkeit der Innenwände des Rohres bei genügender Härte und möglichste Homogeneität des ganzen Rohres. Bei zu langsamer Abkühlung scheiden sich im Allgemeinen hellfarbige, zinnreiche,

---

1) U. a. Dingl. Journ. CCIV p. 336; Polyt. Centralbl. 1872 p. 887.

2) Jahresbericht 1868 p. 118.

3) Wedding, Zeitschrift für das Berg-, Hütten- u, Salinenwesen in dem preuss. Staate 1871 p. 171—172.

4) De Lafollye, Compt. rend. LXXIV p. 1104; Dingl. Journ. CCIV p. 376; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 431; Chem. Centralbl. 1872 p. 455.

[illegible]on, Compt. rend. LXXIV p. 1252; Dingl. Journ. CCIV p. 378; [illegible]ralbl. 1872 p. 455.

[illegible]esbericht 1871 p. 162.

[illegible]l. die „Metallurg. Literatur."

[illegible]geist 1871 Nr. 74 p. 461.

harte Legirungen zwischen den lockeren Krystallhaufwerken der kupferreicheren Bronze aus und verursachen zunächst ein nicht homogenes Gefüge und später bei dem Gebrauch das Ausbrennen der leichtflüssigen Zinnlegirung durch den Einfluss der glühenden Pulvergase. Durch successive Versuche der verschiedensten Art, namentlich durch Anwendung eiserner Kerne, gelang es in Spandau, das Rohr homogen zu giessen, und obwohl auch hierbei die chemische Untersuchung einen grösseren Zinnreichthum der inneren, die Höhlung des Rohres umhüllenden Schichten nachwies, so vertheilte sich die zinnreichere Legirung in dem dichten Gefüge der rasch zur Erstarrung gebrachten Bronze auf das Feinste. Das Ausbrennen derselben verursacht nur eine wenig fühlbare Rauhigkeit der Innenflächen der Seele und übt keinen so entscheidenden Einfluss auf die Dienstdauer der Geschütze, wie beim Vorhandensein grösserer Massen der zinnreichen Legirung. Die Homogeneität im ganzen Rohre, die Abwesenheit von Zellen und Krystalllöchern hat man dadurch zu erreichen gesucht, dass man bei den Geschützen mit stark konischen Vorderlauf die Mündung nach unten stellt und auf das Hintertheil einen in dessen ganzem Querschnitt cylindrisch aufsteigenden verlorenen Kopf setzt. Im umgekehrten Fall, d. h. bei ausschliesslicher Berücksichtigung der Dichtigkeit der Seele, war es nicht möglich, den konisch zulaufenden Vordertheil des Rohres ohne jeden Fehler zu erhalten. Bei schwach konischen oder cylindrischen Rohren stellt man die Form mit der Mündung nach oben gewendet her und giesst in alter Weise, weil dabei keine Einschnürung in der oberen Zone vorkommt, welche durch das Saugen einerseits des dicken Hintertheiles, andererseits des bei schlanken Stücken nach oder konisch sich erweiternden verlorenen Kopfes Höhlungen hervorbringt. Wie beim Gusseisen, so übt die grössere Masse in einem Gussstück auf die nächstliegenden schwächeren Theile immer einen saugenden Einfluss aus und höhlt dieselben zu Krystalldrusen aus, wenn es nicht gelingt, von aussen her durch Offenhalten des Kernes der Metallsäule das Nachgiessen flüssigen Metalls zu ermöglichen. Bei der Bronze ist dieses schwierig, weil sich die flüssig bleibenden Kerne nicht immer in der Nähe der Gussstücksaxe halten, sondern häufig der einen Seite der Peripherie näher liegen, als die anderen, auch keine verticale Lage, sondern oft eine gewundene annehmen.

Bedenkt man alle diese Schwierigkeiten, so muss man sagen, dass die Leiter der Geschützgiesserei in Spandau in diesem Augenblick auf einem Höhepunkt der Vollendung angelangt sind, der zu den glänzendsten Erwartungen berechtigt. Die Ankündigungen der Phosphorbronze fand deshalb wohl auch nicht den enthusiastischen Empfang, der ihr anderwärts, namentlich in Lüttich, zu Theil geworden zu sein scheint. Die Versuche, den Phosphorbronzeextract durch ein reducirendes Schmelzen von Metall mit phosphorsaurem Kalk, oder durch Einwirkung von Phosphor auf glühendes Kupfer selbst darzustellen, führten deshalb zu keinem Resultat, weil es an einem Gebläsetiegelofen fehlte. Die von Küntzel gelieferten Barren von Bronzeextract, einer weissen, klingenden, sehr harten Legirung von blättrig-strahligem Bruch (etwas undeutlicher als weissstrahliges Feineisen), wurden

dann ausschliesslich verwendet und der Bronze zugesetzt. Die Gefüge, die man, unter Beibehaltung der ortsüblichen Vorsichtsmassregeln und technischen Hilfsmittel beim Guss, erhielt, sind viel dichter, als die von Küntzel selbst gelieferten Geschützbronzen, wiewohl kleinere Barren aus dessen Fabrik ein dem raschen Erstarren entsprechendes feines Gefüge haben. Die Schmelzung erfordert aber nicht viel kürzere Zeit, wogegen der Flüssigkeitsgrad der phosphorhaltigen Bronze ein sehr bedeutender, der Schmelzpunkt derselben ein um reichlich 100 ° C. niedriger liegender ist, als bei der ordinären Bronze. Es liegt hierin also die Möglichkeit, kühler zu giessen und eine starke Abschreckung vermeiden zu können, welche bei allem Metallguss ihre Bedenklichkeit hat. Eine grössere Dichtigkeit, als die bei den in Spandau überhaupt üblichen Vorsichtsmassregeln bisher erzielte, ist anscheinend nicht hervorgebracht worden, und es fragt sich nur, in wie weit die Härte und der Widerstand gegen den Anschlag der Pulvergase zugenommen hat. Das müssen die Schiessversuche ergeben, welche nach der Vollendung der Rohre und ihrer Abnahme auch unverzüglich ins Werk gesetzt werden sollen. Was den Gehalt von Phosphor[1]) anbetrifft, den die Bronze schliesslich erhält, so schwankt derselbe von $^1/_4$ bis $^1/_3$ Proc., und erscheint es nach den allgemeinen Erfahrungen der metallurgischen Technik fraglich, ob man viel weiter gehen darf. Küntzel legt allerdings auf den permanenten Phosphorgehalt keinen Werth, sondern mehr auf die Wirkung, welche der Phosphor, indem er in das Schmelzen eingeführt wird, auf die in der Bronze aufgelösten Oxyde ausübt. Diese Oxyde sind hauptsächlich Kupferoxydul und in sehr geringem Maasse Zinnoxyd; die Löslichkeit des Kupferoxyduls in der Bronze ist nachgewiesen und der Raffinationsprocess des Rohkupfers hat hauptsächlich den Zweck, nächst der Oxydation fremder Metalle durch schliessliches Polen des Kupfers das Oxydul zu reduciren. Das Zinnoxyd dagegen ist in den Analysen der Bronze noch nicht nachgewiesen worden; es ist sehr strengflüssig und kaum im Gebläsefeuer zu schmelzen, geschweige im Flammofen. Eine Löslichkeit desselben kann weniger leicht supponirt werden, als eine feine Vertheilung, und die letztere kann in der That nur bei nachlässiger Giessmanipulation vorkommen. Die Phosphorbronze zeigt, wenn der Phosphorgehalt so hoch ist, dass die Dichtigkeit und Leichtflüssigkeit auf Kosten der Festigkeit zunimmt, eine ausserordentliche Fähigkeit in die feinsten Züge einer Form einzudringen. Deshalb wird sie in der phosphorreichen Varietät für den Kunstguss von grösserem Werth sein wie für andere Fabrikationszweige; nur tritt hier für grössere Aufgaben die Gefahr ein, dass die Farbe keine ganz satte dunkle mehr ist und die Schönheit beeinträchtigt wird. Trotz alledem sei nicht zu läugnen, dass die Idee, den Phosphor, den in der Eisenindustrie mit dem allgemeinen Bannfluch belegten Elementarkörper, für die Industrie der Kupferlegirungen als Reinigungsmittel zu benutzen, eine originelle ist und dass sie, noch weiter in kundiger Hand ausgebildet, dauernde Resultate für verschiedene Anwendungen der

1) Jahresbericht 1871 p. 163.

Bronze verspricht, z. B. für die Spiegel- und Glocken-Fabrikation, sowie für manche harte Lagerlegirungen. Für Geschütze dagegen geben die Spandauer Erfahrungen keine Veranlassung, solche Erwartungen zu hegen, wie sie in Belgien die Kanonengiesserei in Lüttich gehabt zu haben scheint. In der in Berlin erscheinenden „Nationalzeitung" (1872) wurde mitgetheilt, dass es der Phosphorbronze nicht gelungen sei, den Gussstahl als Geschützmaterial zu verdrängen und dass das preussische Kriegsministerium sich in Folge dessen definitiv entschieden habe, in Zukunft den Stahl ausschliesslich für Geschütze zu verwenden. Dieser Nachricht, welche vielfach verbreitet wurde, ist das inspirirte Dementi in der „Nordd. Allg. Zeit." auf dem Fusse gefolgt. Dieses officiöse Blatt berichtet unterm 6. März 1872: „Von berufener Seite werden wir darauf aufmerksam gemacht, dass die aus der „Nat.-Zeit." in unser gestriges Blatt übergegangene Notiz über Phosphorbronze-Geschütze eine radicale Unkenntniss dieser Legirung und der damit angestellten Versuche bekundet." Es scheint demnach, dass die Mittheilung der „Nat.-Zeit." sich auf die Reclame eines Gussstahlfabrikanten reducirt.

J. Dumas[1]) äussert sich über die neue Bronze in folgender Weise: Bei der Prüfung verschiedener Legirungen zu Geschützbronze fand sich, dass der Grund des geringen Widerstandes der gewöhnlichen Bronze in dem constanten Gehalte dieser Legirung an Spuren von Zinn im oxydirten Zustande besteht. Dieses Oxyd wirkt in mechanischer Weise, indem es die Moleküle der Legirung durch Zwischenlagerung einer Substanz, welche an sich gar keine Zähigkeit besitzt, von einander trennt. Man wusste schon längst, dass die während des Schmelzens stattfindende Oxydation der Qualität der Bronze nachtheilig ist; bisher begnügte man sich aber mit dem sehr unzulänglichen Reductionsmittel des Umrührens (Polens) der flüssigen Metallmasse mittels Stangen von grünem Holz. Montefiori-Levi und Küntzel in Lüttich suchten nun ein vollständigeres Resultat durch Zusatz verschiedener Reductionsmittel, namentlich des Phosphors, zu erreichen; nach ihrer Angabe war der Erfolg ein vollständiger und die Wirkung dieses Zusatzes ist eine auffallend gleichförmige. Während in gewöhnlicher Bronze der Zinngehalt der Legirung mit jedem neuen Umschmelzen ziemlich rasch abnimmt, ergaben Versuche mit Phosphorbronzen von verschiedenem Phosphorgehalt, dass bei diesen eine derartige Verminderung des Zinngehaltes nicht stattfindet. Bei dreien dieser Versuche war nämlich die Abnahme ganz unbedeutend und bei den fünf übrigen hatte sich sogar der Zinngehalt der Bronzen vermehrt. Diese Zunahme muss ohne Zweifel der Bildung einer phosphorsaures Kupferoxyd enthaltenden Schlacke zugeschrieben werden, in Folge deren der Kupfergehalt der Legirung vermindert, ihr Zinngehalt somit erhöht wird. Die Verff. schreiben den constant bleibenden Zinngehalt der Phosphorbronzen beim Umschmelzen derselben theilweise dem

1) J. Dumas, Compt. rend. LXXIII p. 532; Bullet. de la soc. d'encouragement 1871 Nov. p. 471; Dingl. Journ. CCII p. 48 u. 123; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1353, 1509; 1872 p. 46.

Vorhandensein einer stabilen Verbindung von Zinn und Phosphor zu, welche aber nicht die Verbindung von 2 Aeq. Zinn und 1 Aeq. Phosphor (mit 21,5 Proc. Phosphorgehalt) ist, die man durch Erhitzen von dünnem Blattzinn in Phosphordampf oder durch Erhitzen von Phosphor und Zinn in einem geschlossenen Rohr erhält, denn diese Verbindung besitzt nur geringe Stabilität. Beim Erhitzen derselben an der Luft wird ein Theil des Phosphors ausgetrieben und es bleibt ein Phosphormetall zurück, welches 1 Aeq. Phosphor und 9 Aeq. Zinn, also 5,605 Proc. Phosphor enthält. Dieses beständigere Phosphorzinn lässt sich auch direct herstellen durch allmälig gesteigertes Erhitzen von schwammförmigem Zinn, welches über eine gewisse Menge Phosphor in einen Schmelztiegel gedrückt wurde.

Ueber die Eigenschaften, welche der Phosphor der gewöhnlichen Bronze ertheilt, wurde Folgendes ermittelt. Der Farbeton der Legirung wird, sobald der Phosphorgehalt $^1/_2$ Proc. übersteigt, wärmer, dem des stark mit Kupfer legirten Goldes ähnlicher. Das Korn des Bruches nähert sich dem des Stahles. Die Elasticität wird beträchtlich erhöht; die absolute Festigkeit nimmt in gewissen Fällen um mehr als das das Doppelte zu. Auch die Härte wird bedeutend grösser, so dass manche Legirungen von der Feile nur schwierig angegriffen werden. Das geschmolzene Metall ist sehr dünnflüssig und füllt die Formen in ihren feinsten Details vollständig aus. Eine der werthvollsten Eigenschaften der Phosphorbronze besteht darin, dass man derselben durch Abänderung der relativen Gewichtsverhältnisse ihre Bestandtheile mit Sicherheit sehr verschiedene Eigenschaften ertheilen kann, z. B. ziemlich grosse Härte, Festigkeit und wenig Elasticität für Geschützrohre, oder grosse Härte und Festigkeit, verbunden mit einer bleibenden Elasticität, für Maschinentheile, oder nur Festigkeit neben sehr grosser Dehnbarkeit, wie für Patronenhülsen, oder endlich besondere Vollendung des Gusses, bestimmte Farbetöne bei geringer Härte, wie für Kunstbronzen. Die neue Legirung hat bereits mehrseitig Anwendung gefunden. So wurde aus derselben ein Sechspfünder gegossen, der bei Versuchen in der k. Giesserei zu Lüttich eine bedeutend grössere Härte als ein solcher aus vorschriftsmässiger Bronze zeigte; letzterer zersprang bei den Gewaltproben, während man mit ersterem noch mit aller Sicherheit schiessen konnte. Die verwendete Bronze war durch Zusatz von phosphorhaltigem Kupfer zu altem Kanonenmetall dargestellt worden. Die Phosphorbronze lässt sich bei zweckentsprechender Zusammensetzung und geeigneter Behandlung beim Giessen mit sehr grosser Leichtigkeit walzen und stanzen, ohne an ihrer grossen Festigkeit einzubüssen. Sie eignet sich daher vollkommen zur Anfertigung der Patronenhülsen. Bei Versuchen in Lüttich wurde eine sehr grosse Anzahl von Patronenhülsen aus Phosphorbronze 50 Mal wieder geladen, ohne dass das Metall im geringsten gelitten hätte. Zur Anfertigung der Gewehrverschlüsse ist die Phosphorbronze bereits im grossen Massstabe verwendet worden; in Belgien wurden 6000 Comblaix-Gewehre mit Phosphorbronzeverschluss an die Bürgerwehr vertheilt. Für diese Verwendung gewährt die Phosphorbronze hauptsächlich den Vortheil, dass die Verschlüsse ökonomisch und rasch angefertigt werden können und keine Oxydation derselben zu befürchten ist. Auch im Maschinenbau

hat die Verwendung dieser Bronze zu verschiedenen Zwecken sich bereits erprobt, z. B. für die Getriebe der Universalwalzwerke, welche bekanntlich stets heftigen Stössen ausgesetzt sind. Auf einer Hütte in der Provinz Charleroi hat ein Paar solcher Getriebe 6 Monate lang gehalten und ist lediglich durch Abnutzung der Zähne unbrauchbar geworden, ohne dass ein einziger derselben abgebrochen oder aufgerissen war; ein anderes Paar ist noch jetzt, nach 12 Monaten, diensttauglich. Mit gleichem Erfolge ist die Phosphorbronze versuchsweise verwendet worden zu Lagern für hydraulische Pressen, welche sehr starken Druck auszuhalten haben, zu Excentrikringen für Locomotiven, zu Kolbenringen und Bolzen von Dampfcylindern u. s. w. Vollkommen geeignet ist die Phosphorbronze zur Herstellung von Kunst- und Decorationsbronzen. Die Leichtigkeit ihres Gusses, ihre sehr angenehme Farbe, ihr Widerstand gegen oxydirende Einflüsse machen sie zu einem für diesen Zweck sehr werthvollen Material. Die bisherigen Versuche lassen hoffen, dass diese Legirung weniger leicht angegriffen wird als das Kupfer und die zum Beschlagen der Schiffe gewöhnlich angewendeten Legirungen; ferner dass sie, weil frei von Zinnoxyd, ein besserer Elektricitätsleiter sein und sich zur Anfertigung von Glocken, Schellen u. s. w. besonders eignen wird. H. de Ruolz und A. de Fontenay[1]) erklären in der Pariser Academie, dass sie diese Wirkung des Phosphors auf die Bronze bereits früher entdeckt hätten und dass ihre Vorschläge zur Verbesserung der Eigenschaften der zu Geschützen verwendeten Metalle in den Jahren 1854 bis 1859 von dem französischen Kriegs- und Marineministerium sehr eingehenden practischen Prüfungen unterworfen worden seien. Aus Patriotismus hätten sie darüber bis jetzt nichts mitgetheilt und auch jetzt geben sie nur die Andeutungen, dass die vorgeschlagenen Verbesserungsmittel bestanden 1) in einem Zusatz einer bestimmten Menge Phosphor zur Geschützbronze, 2) in einem Zusatz von Mangan zu derselben, 3) in einem auf eigenthümliche Weise bewirkten Zusatz von Nickel zum Gusseisen.

E. Priwoznik[2]) führte eine chemische Untersuchung eines auf einer antiken Haue aus Bronze gebildeten Ueberzuges, welcher in einem der alten Kelten-Gräber bei Halstatt von A. v. Schrötter gefunden wurde. Man kann an den Bruchstücken deutlich drei Schichten unterscheiden, von denen sich die zwei oberen schwer von einander trennen lassen. Die äussere und zugleich mächtigste ist von indigblauer Farbe und besteht aus Einfach-Schwefelkupfer (Covellin, Kupferindig). Die zweite ist schwarzgrau und leicht als Halb-Schwefelkupfer erkennbar; sie enthält 15 Proc. Zinn. Die dritte Schicht ist leicht von der zweiten trennbar, da sie aus einem feinen schwarzen Pulver besteht. Sie enthält 23,2 Proc. Zinn und noch überdies die zufälligen Bestandtheile der antiken Bronze, nämlich Arsen,

1) H. de Ruolz u. A. de Fontenay, Compt. rend. LXXIII p. 1468; Monit. scientif. 1872 Nr. 361 p. 78; Chem. Centralbl. 1872 p. 75; Deutsche Industriezeit. 1872 p. 38.

2) E. Priwoznik, Wien. Anzeigen 1872 p. 50; Annal. der Chemie u. Pharm. CLXIII p. 371; Dingl. Journ. CCIV p. 483; Polyt. Centralbl. 1872 p. 1095; Chem. Centralbl. 1872 p. 273; Chemic. News 1872 Nr. 662 p. 59.

[redacted]

Antimon und Nickel. Dieser Umstand liefert den Beweis, dass die in Rede stehende Kruste durch chemische Veränderung der Bronze selbst und nicht etwa durch Ablagerung von aussen entstanden ist. Offenbar fand eine Wanderung des Zinns und der Nebenbestandtheile von aussen nach innen statt, da es nicht wahrscheinlich ist, dass umgekehrt das Kupfer nach aussen gedraagt wurde, um sich mit dem Schwefel zu verbinden. Diese Umwandlung der Bronze wurde ohne Zweifel durch den Einfluss von löslichen Schwefelmetallen oder schwefelwasserstoffhaltigen Gasen bewirkt.

Aus E. von Bibra's archäologisch-chemischer Skizze, über alte Eisen- und Silber-Funde [1]) geben wir im Folgenden die Resultate seiner Analysen alter Silbermünzen, bezüglich der Zusammensetzung alter Silberfunde aus Russland auf die Abhandlung selbst verweisend.

(Siehe umstehende Tabellen.)

Münzwesen [2]).

Das Gesetz, betreffend die Ausprägung von Reichsgoldmünzen im Deutschen Reiche, vom 4. December 1871 lautet:

Wir Wilhelm, von Gottes Gnaden Deutscher Kaiser, König von Preussen etc., verordnen im Namen des Deutschen Reiches, nach erfolgter Zustimmung des Bundesrathes und des Reichstages, wie folgt:

§. 1. Es wird eine Reichsgoldmünze ausgeprägt, von welcher aus Einem Pfunde feinen Goldes 139½ Stück ausgebracht werden.

§. 2. Der zehnte Theil dieser Goldmünze wird Mark genannt und in hundert

[redacted]

α) Römische Münzen.

Fort-lauf. Nr.	Zeit der Prägung	Gewicht und Bemerkungen	Silber	Kupfer	Blei	Eisen	Nickel	Zinn	Gold
I	Antonius (Triumvir). 43—31 vor Christ.	3,360 Grm. Chlorsilber: Spur.	92,49	7,12	0,25	Spur	—	0,04	0,10
II	Augustus (Imperator). 30 v. bis 14 n. Chr.	1,270 Grm. Chlorsilber: Spur.	92,78	1,88	Spur	3,20	—	Spur	2,14
III	Vespasianus. 69—70 nach Christus.	2,68 Grm. Als Chlorsilber anwesend Silber: 1,010.	79,82	19,75	0,08	Spur	—	Spur	0,35
IV	Derselbe.	3,140 Grm. Kein Chlorsilber.	80,08	18,55	0,44	0,40	Spur	0,20	0,33
V	Trajanus. 98—117 n. Chr.	3,050 Grm. Kein Chlorsilber.	78,54	20,67	—	0,42	—	—	0,37
VI	Derselbe.	3,100 Grm. Kein Chlorsilber.	79,16	19,31	1,33	0,07	—	Spur	0,31
VII	Hadrianus. 117—138 n. Chr.	3,350 Grm. Als Chlorsilber Silber: 0,820	80,87	18,30	0,72	Spur	Spur	—	0,11
VIII	Derselbe.	2,720 Grm. Als Chlorsilber Silber: 0,430.	91,47	7,30	0,80	0,11	—	0,10	0,22
IX	Antoninus Pius. 138—161 n. Chr.	3,250 Grm. Kein Chlorsilber.	76,73	20,87	2,17	0,12	—		0,11
X	Derselbe.	2,640 Grm. Als Chlorsilber Silber: 0,420.	93,28	6,35	Spur	0,20	Spur	—	0,17
XI	Septimus Severus. 193—211 n. Chr.	2,450 Grm. Kein Chlorsilber.	54,92	43,80	0,75	0,11	0,07	0,20	0,15
XII	Derselbe.	2,750 Grm. Kein Chlorsilber.	56,76	40,63	0,75	0,23	Spur	—	1,81
XIII	Derselbe, falsche Münze.	2,000 Grm. Als Chlorsilber Silber: 0,75.	22,66	76,63	Spur	Spur	—	0,71	Spur
XIV	Aus d. Zeit d. Septimus Severus und d. Julia Domna, falsche Münze.	2,370 Grm. Kein Chlorsilber.	10,65	88,31	0,38	0,11	Spur	0,55	—
XV	Antoninus Eleogabalus. 218—222 n. Chr.	2,600 Grm. Chlorsilber: Spur.	43,97	55,26	0,31	Spur	0,15	0,21	0,72
XVI	Derselbe.	2,700 Grm. Kein Chlorsilber.	43,41	54,69	Spur	0,97	0,21	—	0,72
XVII	Alexander Severus. 222—235 n. Chr.	2,720 Grm. Kein Chlorsilber.	40,66	58,70	0,13	0,24	—	0,10	0,17
XVIII	Derselbe.	2,220 Grm. Als Chlorsilber Silber: 0,90.	33,77	65,64	0,17	0,22	—	—	0,20
XIX	Gordianus Pius. 238—244 n. Chr.	3,330 Grm. Kein Chlorsilber.	58,90	40,65	0,22	Spur	—	0,10	0,13
XX	Philippus Arabs. 244—249 n Chr.	4,000 Grm. Als Chlorsilber Silber: 1,780.	39,76	58,86	0,83	0,14	0,11	—	0.30
XXI	Derselbe.	4,120 Grm. Kein Chlorsilber.	47,52	50,31	0,83	0,55	Spur	0,42	0,37
XXII	Valerianus. 253—260 n. Chr.	2,700 Grm. Chlorsilber: Spur.	21,43	75,86	0,46	0,30	0,31	0,11	1,53
XXIII	Gallienus. 260—268 n. Chr.	3,550 Grm. Als Chlorsilber Silber: 0,820.	17,11	80,94	0,68	0,73	0,11	0,25	0,18

β) Griechische Münzen.

Fort-lauf. Nr.	Woher	Gewicht und Bemerkungen	Silber	Kupfer	Blei	Eisen	Nickel	Zinn	Gold
I	Athen (Pallaskopf — Eule)	0,650 Grm. Kein Chlorsilber	97,85	—	2,10	Spur	—	Spur	0,05
II	Desgleichen (Pallaskopf — ?)	0,700 Grm. Kein Chlorsilber	98,00	0,72	1,03	Spur	—	—	0,25
III	Lucania, Heraclea (Hercules den Löwen tödtend)	1,000 Grm, Kein Chlorsilber	94,14	5,58	0,10	Spur	—	—	0,18
IV	Neapolis (Stier — ?)	6,800 Grm. Chlorsilber, Spur	91,63	7,13	0,88	Spur	—	—	0,36
V	Desgleichen	6,750 Grm. Kein Chlorsilber	93,02	5,77	1,09	Spur	—	—	0,12
VI	Desgleichen	6,730 Grm. Kein Chlorsilber	92,55	6,02	1,22	Spur	—	—	0,20
VII	Calabria Tarentum (Muschel — Delphin)	0,490 Grm. Als Chlorsilber Silber: 2,700	88.45	10,19	0,51	0,22	—	—	0,63
VIII	Achaja (Weiblicher Kopf)	3,400 Grm. Als Chlorsilber Silber: 1,080	94,38	5,16	0,13	0,08	—	Spur	0,25
IX	Lucania Thuricum (Pallas — Stier)	0,950 Grm. Chlorsilber, Spur	91,09	7,15	Spur	1,60	—	—	0,16
X	Desgleichen	0,980 Grm. Kein Chlorsilber	92,00	7,03	0,73	0,11	—	—	0,13
XI	Rhodus (Kopf — Rose)	1,020 Grm. Kein Chlorsilber	73,96	23,94	1,85	Spur	—	—	0,25
XII	Obolus, selten (Schildkröte)	1,100 Grm. Als Chlorsilber Silber: 78,01 [!)	99,48	0,31	Spur	0,21	—	—	Spur
XIII	Semiobolus (Pallaskopf — Eule)	0,350 Grm. Als Chlorsilber Silber: 3,12	97,93	Spur	2,07	—	—	—	Spur
XIV	Desgleichen	0,400 Grm. Als Chlorsilber Silber: 4,02	97,55	0,20	2,13	Spur	—	—	0,12
XV	Desgleichen	0,390 Grm. Als Chlorsilber Silber: 0,77	98,02	Spur	1,98	—	—	—	Spur
XVI	Tarent Calabria. Plattirte Münze [1])	4,94 Grm. Chlorsilber, Spur	98,39	1,18	0,17	0,03	—	Spur	0,23

1) Die Münze war mit einem verhältnissmässig ziemlich starken Silberüberzuge bedeckt, der sich theilweise ablösen liess und für sich untersucht wurde. In der vorstehenden Reihe sind die Resultate angegeben. Eine dünne Lage des Kupfers unter der Silberplatte war in Oxydul verwandelt, vielleicht glühend aufgepresst Die Totalmenge des Silberüberzuges ergab 100,0 : Silber 20.70. Das Kupfer betrug 79,30.

c) Persische Münzen.

Fortlauf. Nr.	Woher	Gewicht und Bemerkungen		Silber	Kupfer	Blei	Eisen	Nickel	Zinn	Gold
XVII	Persischer König aus der Epoche d. Cyrus 560 v. Chr. bis auf den letzten Darius 330 v. Chr. — (Bogenschütze)	5,600 Grm.	Chlorsilber, Spur	88,40	10,53	0,68	Spur	0,04	—	0,35
XVIII	Desgleichen, Fragment	— —	Kein Chlorsilber	90,10	8,44	1,07	0,11	—	—	0,28
XIX	Sapor (Shapur II.), persischer König 309—380 nach Christus	1,750 Grm.	Kein Chlorsilber	92,05	6,84	0,17	0,37	Spur	—	0,57
d) Macedonische Münzen.										
XX	Alexander der Grosse 336—324 vor Chr.	4,150 Grm.	Als Chlorsilber Silber: 2,430	99,10	—	0,85	0,05	—	—	Spur
XXI	Derselbe	4,080 Grm.	Als Chlorsilber Silber: 1,220	98,85	0,24	0,86	Spur	—	—	0,05
XXII	Derselbe	3,840 Grm.	Kein Chlorsilber	96,80	Spur	2,87	0,12	—	—	0,21
XXIII	Derselbe	4,100 Grm.	Kein Chlorsilber	95,90	0,58	3,05	0,27	—	—	0,20
XXIV	Derselbe	4,120 Grm.	Kein Chlorsilber	95,55	0,41	3,68	0,19	—	—	0,17
e) Münzen der Barbaren. (Grossentheils Nachahmungen macedonischer Münzen, meist Philippus).										
XXV	Masslila. Gallia (Weiblicher Kopf—Löwe)	2,760 Grm.	Als Chlorsilber Silber: 0,930	88,99	8,86	1,78	Spur	—	Spur	0,37
XXVI	Desgleichen	2,900 Grm.	Chlorsilber, Spur	90,00	8,72	0,98	Spur	—	—	0,30
XXVII	Lugdunum. Gallia (Kopf — Stier)	1,530 Grm.	Kein Chlorsilber	95,85	3,65	0,38	Spur	—	—	0,12
XXVIII	Helmantuca. Hispania	3,550 Grm.		92,89	6,74	0,27	0,10	—	—	Spur

f) Verschiedene Münze[redacted]

Fort-lauf. Nr.	Woher
1	Haller 1200—1300 bis 1400 . . . . Hand — Gabelkreuz. Das Städtezeichen nicht zu unterscheiden.
2	Desgleichen . . . .
	Desgleichen . . . .
3	Wunrich von Kniprode. Grossmeister des deutsche
4	Ordens in Preussen 1311—1382 . . . .
5	Halber Solidus. Nürnberg 1450—1500 . . . . .
6	Ferdinand III. 1637—1658 . . . .
7	Antonius comes de Montfort. Kopf mit Namen . Wappen: Fortiter et constanter 1692.
8	Sechskreuzer Stück, bairisch 1807 . . . .
9	Sechskreuzer Stück, Grossherzogthum Hessen 1827 . . . .
10	Ungarn. Sigismund 1411—1437 Obolus . . . . .
11	Desgleichen . . . .
12	Wladislaus, König v. Böhmen 1571—1516 . . . . .
13	Ludwig II. Kleine Silbermünze von 1522 . . . .
14	Rudolph II. 1576—1612, Groschen . . . .
15	Desgleichen . . . .
16	Maria Theresia. Zehner. Brustbild: Maria Ther. D. gr. imp gen. pu. 60. reg. 1764 . . . . Adler mit ungarischem Wappen.

[redacted]

f) Verschiedene Münzen nachchristlicher Zeit.

Fort-lauf. Nr.	Woher	Gewicht.	Bemerkungen	Silber	Kupfer	Blei	Eisen	Gold
17	Desgleichen von 1768	3,750 Grm.	Kein Chlorsilber	50,48	48,32	0,50	Spur	0,70
18	Fürstbischofthum Würzburg. Philipp Adolph v. Ehrenberg 1623—1631. Körtling. Doppelschild mit Würzburger Wappen, unter diesen: Ehrenbergs Wappen 1625 — Reichsapfel 84.	0,570 Grm.	Kein Chlorsilber	42,09	57,51	0,27	Spur	0,13
19	Schönborn I. Karl Friedrich 1642—1673. St. Kilianus. Wappen von Würzburg und Schönborn 1644.	1,000 Grm.	Kein Chlorsilber	41,34	58,27	0,22	0,05	0,12
20	Johann Hartmann v. Rosenbach 1673—1675. Groschen. St. Kilianus 1674. Wappen v. Würzburg und Rosenbach.	0,980 Grm.	Kein Chlorsilber	45,80	53,58	0,43	0,08	0,11
21	Peter Philipp v. Dernbach 1675—1683. Batzen. Reichsapfel 24—1683. Doppelwappen: Rechts Würzburg, links Bamberg, unter diesen: Dernbach.	1,320 Grm.	Kein Chlorsilber	44,70	54,80	0,31	Spur	0,10
22	Schönborn II. Johann Philipp 1719—1724. — Groschen. St. Kilianus. Wappen v. Würzburg und Schönborn 1720.	1,030 Grm.	Kein Chlorsilber	44,70	54,92	0,23	Spur	0,15
23	Anselm Franz v. Ingelheim 1746—1749. Fränkisches Sechskreuzerstück. Wappen v. Würzburg und Ingelheim. V. Maria mit d. Kinde. 1748. Suscipe et protege.	1,880 Grm.	Kein Chlorsilber	44,03	54,90	Spur	0,87	0,20
24	Karl Philipp v. Greiffenklau 1749—1754. Groschen. Wappen v. Würzburg und Greiffenklau. St. Kilianus 1751.	1,000 Grm.	Spur Chlorsilber	50,07	49,49	0,20	0,07	0,17

Verschiedene Münzen [redacted]

Fort-lauf. Nr.	Woher
25	Adam Friedrich v. Seinsheim 1755—1779. Fränkisches Sech[redacted] kreuzerstück . . . . Getheiltes Wappen: Würzburg und Ban[redacted] berg. Mittelschild Seinsheim, 300 eine fei[redacted] Mark. 1763. — Maria mit Kind. suscip[redacted] et protege.
26	Franz-Ludwig v. Erthal 1779—1795. Fränkisches Sech[redacted] kreuzer Stück . . . . Getheiltes Wappen: Würzburg und Ban[redacted] berg. Mittelschild; Erthal — Maria m[redacted] d. Kinde. 1782.
27	Bern. Batzen. . . . . Wappen mit dem Bären. Moneta reip[redacted] blicae bernenis. — Kreuz, deus profideb[redacted] 1764.
28	Basel. Batzen. 1809 . . . . [redacted]
29	Clarus. 15 Schilling-Stück 1808. Stark abgenützt . . . [redacted]
30	Frankreich. Ludwig der Fromme 814—840. Fragment[redacted] stark abgenützt, mit grüner Patina bedeckt . . . [redacted]
31	Desgleichen. Ganze aber stark abgenützte Münze. S[redacted] wurde als falsch bezeichnet, ist es aber ohne Zweif[redacted] nicht, sowie auch Nr. 30 . . . . [redacted]

Fortlauf. Nr.	Woher	Gewicht.	Bemerkungen	Silber	Kupfer	Blei	Eisen	Gold
32	Spanien. Philippus II. 1584? Brustbild — Wappen, stark abgenützt	2,340 Grm.	Spur Chlorsilber	83,37	15,35	1,03	—	0,25
33	Isabella. Kopf mit Lorbeerkranz: Isabel 2 A por la g. de dios y la const. 1864. Wappen: Reina delas espanas. Unter dem Wappen 40 Cents de esc⁰.	5,230 Grm.	Kein Chlorsilber	90,30	9,18	0,35	Spur	0,17
	g) **Südamerikanische Freistaaten.**							
34	Chile. Real. Silberstücke, ohne eigentliche Prägung, nur gestempelt. Unregelmässige Form. Spanische Zeit, vor Einführung der Republik. Siehe weiter unten	3,170 Grm.	Kein Chlorsilber	93,88	6,12	Spur	Spur	—!
35	Desgleichen	4,200 Grm.	Kein Chlorsilber	93,75	6,25	Spur	Spur	—!
36	Desgleichen	2,995 Grm.	Kein Chlorsilber	92,83	7,17	Spur	Spur	Spur
37	Desgleichen	3,550 Grm.	Kein Chlorsilber	93,00	7,00	Spur	Spur	—!
38	Real der Republik. Wappen mit den Sternen: Republica de chile 1. R. 1844 — Condor: por la razon y la fuerza	2,910 Grm.	Kein Chlorsilber	91,21	8,55	0,10	0,04	0,10
39	Bolivia. Peso. Baum, über welchem 6 Sterne und zu beiden Seiten ein liegendes Lama: Republica boliviana. 8. S. 1845 — Brustbild Bolivars mit Lorbeerkranz: Libre por la constitucion	27,090 Grm.	Kein Chlorsilber	89,49	10,35	0,11	Spur	0,05
40	— Halber Peso. Baum mit Sternen etc. und Umschrift wie Nr. 39. 4 S. 1830 — Bolivar in Uniform mit Lorbeerkranz. Umschrift wie Nr. 39	13,510 Grm.	Kein Chlorsilber	90,04	9,76	0,10	Spur	0,10

die Münzstätten mit dem Golde, welches für die ihnen überwiesenen Ausprägungen erforderlich ist.

§. 7. Das Verfahren bei Ausprägung der Reichsgoldmünzen wird vom Bundesrathe festgestellt und unterliegt der Beaufsichtigung von Seiten des Reiches. Dieses Verfahren soll die vollständige Genauigkeit der Münzen nach Gehalt und Gewicht sicherstellen. Soweit eine absolute Genauigkeit bei dem einzelnen Stücke nicht innegehalten werden kann, soll die Abweichung in Mehr oder Weniger im Gewicht nicht mehr als zwei und ein halb Tausendtheile seines Gewichtes, im Feingehalt nicht mehr als zwei Tausendtheile betragen.

§ 8. Alle Zahlungen, welche gesetzlich in Silbermünzen der Thalerwährung, der süddeutschen Währung, der lübischen oder hamburgischen Courantwährung oder in Thalern Gold bremer Rechnung zu leisten sind, oder geleistet werden dürfen, können in Reichsgoldmünzen (§§. 1 und 3) dergestalt geleistet werden, dass gerechnet wird:

das Zehn-Mark-Stück zum Werthe von $3^{1}/_{3}$ Thalern oder 5 Fl. 50 Kr. süddeutscher Währung, 8 Mark $5^{1}/_{3}$ Schilling lübischer und hamburgischer Courant-Währung, $3^{1}/_{93}$ Thlr. Gold bremer Rechnung;

das Zwanzig-Mark-Stück zum Werth von $6^{2}/_{3}$ Thalern oder 11 Fl. 40 Kr. süddeutscher Währung, 16 Mark $10^{2}/_{3}$ Schilling lübischer und hamburgischer Courant-Währung, $6^{2}/_{93}$ Thlr. Gold bremer Rechnung.

§. 9. Reichsgoldmünzen, deren Gewicht um nicht mehr als fünf Tausendtheile hinter dem Normalgewicht (§. 4) zurückbleibt (Passirgewicht), und welche nicht durch gewaltsame oder gesetzwidrige Beschädigung am Gewicht verringert sind, sollen bei allen Zahlungen als vollwichtig gelten.

Reichsgoldmünzen, welche das vorgedachte Passirgewicht nicht erreichen und an Zahlungsstatt von den Reichs-, Staats-, Provinzial- oder Communalcassen, sowie von Geld- und Creditanstalten und Banken angenommen worden sind, dürfen von den gedachten Cassen und Anstalten nicht wieder ausgegeben werden.

Die Reichsgoldmünzen werden, wenn dieselben in Folge längerer Circulation und Abnutzung am Gewicht soviel eingebüsst haben, dass sie das Passirgewicht nicht mehr erreichen, für Rechnung des Reiches zum Einschmelzen eingezogen. Auch werden dergleichen abgenutzte Goldmünzen bei allen Cassen des Reiches und der Bundesstaaten stets voll zu demjenigen Werthe, zu welchem sie ausgegeben sind, angenommen werden.

§. 10. Eine Ausprägung von anderen als den durch dieses Gesetz eingeführten Goldmünzen, sowie von groben Silbermünzen mit Ausnahme von Denkmünzen findet bis auf Weiteres nicht statt.

§. 11. Die zur Zeit umlaufenden Goldmünzen der deutschen Bundesstaaten sind von Reiches wegen und auf Kosten des Reiches nach Maassgabe der Ausprägung der neuen Goldmünzen (§. 6) einzuziehen.

Der Reichskanzler wird ermächtigt, in gleicher Weise die Einziehung der bisherigen groben Silbermünzen der deutschen Bundesstaaten anzuordnen und die zu diesem Behufe erforderlichen Mittel aus den bereitesten Beständen der Reichscasse zu entnehmen.

Ueber die Ausführung der vorstehenden Bestimmungen ist dem Reichstage alljährlich in seiner ersten ordentlichen Session Rechenschaft zu geben.

§. 12. Es sollen Gewichtsstücke zur Aichung und Stempelung zugelassen werden, welche das Normalgewicht und das Passirgewicht der nach Maassgabe dieses Gesetzes auszumünzenden Goldmünzen, sowie eines Vielfachen derselben angeben. Für die Aichung und Stempelung dieser Gewichtsstücke sind die Bestimmungen der Artikel 10 und 18 der Maass- und Gewichtsordnung vom 17. August 1868 (Bundesgesetzblatt S. 473) maassgebend.

§. 13. Im Gebiet des Königreiches Bayern kann im Bedürfnissfall eine Untertheilung des Pfennigs in zwei Halb Pfennige stattfinden.

eeren[1]) verbreitet sich über das Leitendmachen galvano-cher Formen. Die Anwendung von Graphit bei galvanoplasti-s- und Guttapercha-Formen verursacht viele Mühe und Zeitaufwand, Einreiben des Graphites bis zum Metallglanz fortgesetzt werden : Bedingung, welche zwar bei ebenen glatten Flächen nur geringe,)ei unebenen, mit vielen grösseren und kleineren Vertiefungen ver-'lächen um so grössere Schwierigkeit verursacht. Im Jahre 1866 chte M. Heeren[2]) ein bequemeres Verfahren, welches darin be-ss die mit Wachs getränkte Gypsform mit einer Mischung von sal-r Silberlösung und Alkohol ganz dünn bestrichen und dann der ig von Schwefelwasserstoff ausgesetzt wird, wodurch sich das Silber-ut leitendes Schwefelsilber verwandelt. Prof. Heeren hat nun dass dieses Verfahren noch besser und sicherer gelingt, wenn man rlösung vor dem Zusatz des Alkohols mit Ammoniak übersättigt, o zubereitete, freies Ammoniak enthaltende Flüssigkeit noch besser e adhärirt und selbst beim Trocknen einen gleichförmigen, nirgends henen Ueberzug der Silberlösung zurücklässt. Man bestreicht ines weichen Pinsels die Form mit dieser Lösung, jedoch nur um mit Vermeidung jedes Ueberflusses, der die zarteren Vertiefun-n könnte, die Oberfläche nur zu befeuchten. Nach Verlauf von ein Paar Minuten, wenn der Anstrich fast, aber noch nicht ganz st, hält man das Stück über die Oeffnung eines Becherglases, in ich aus Schwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure Schwefelwasser-ickelt, wodurch sogleich ein metallglänzender Ueberzug von Schwefel-vorkommt. Nachdem man das Stück zum völligen Austrocknen t bei Seite gelegt hat, kann man es sofort dem galvanoplastischen übergeben. Zu grösserer Sicherheit kann man den Ueberzug in Veise noch einmal wiederholen. Bei Anwendung eines etwas kräf-)mes von etwa 4 oder 5 Daniell'schen Elementen verbreitet sich ;erung des Kupfers schnell über die ganze Fläche, worauf man dann schwächern Strom übergeht, um ein weicheres, weniger sprödes i erzielen. Zur Anfertigung der Lösung, die sich auch recht gut ren lässt, löst man 1 Gramm Höllenstein in 2 Grm. Wasser, fügt . Ammoniak von der gewöhnlichen, in den Apotheken gebräuchlichen),96 spec. Gew.), und dann 3 Grm. absoluten Alkohol hinzu.

Vernickeln der Metalle auf galvanischem Wege[3]), ere des Kupfers, Messings und Neusilbers, findet in Folge der ıft des Nickels, an der atmosphärischen Luft sich nicht zu oxydiren, ı seine schöne weisse, dem Platin ziemlich nahe stehende Farbe im

---

. Heeren, Dingl. Journ. CCIV p. 487; Polyt. Centralbl. 1872 p. 1088; Industriezeit. 1872 p. 296.
ıhresbericht 1866 p. 83.
ıhresbericht 1870 p. 133; 1871 p. 190.

Mindesten einzubüssen, gegenwärtig in Künsten und Gewerben eine sehr ausgebreitete Anwendung. Dieses Ergebniss hat man unstreitig der Entdeckung, resp. Empfehlung eines Nickel-Doppelsalzes, nämlich des schwefelsauren Nickeloxydul-Ammoniaks zu verdanken, welches, wie die Erfahrung gelehrt, unter sämmtlichen Nickelsalzen sich zu besagtem Zwecke am brauchbarsten erwiesen. R. Böttger[1]) (in Frankfurt a. M.) bemerkt nun, dass es sehr auffallend sei, wie diese Erfahrung so lange ungekannt und unbenutzt habe bleiben können, da bereits vor 30 Jahren schon die Aufmerksamkeit des wissenschaftlichen, wie technischen Publicums auf diesen Gegenstand von ihm gelenkt worden sei. Ebenso auffallend sei es, wie man in der allerneuesten Zeit in Amerika und England (unter andern dem J. Adams[2]) u. s. w.) sogar Patente auf ein Vernickelungsverfahren der Metalle hat ertheilen können, welches von Prof. Böttger bereits vor 30 Jahren entdeckt und der Publicität übergeben worden. Es gehe hier mit dem Vernickelungsverfahren gerade so, wie mit dem gleichfalls von Böttger entdeckten Verfahren der sogen. Verstählung der Metalle auf galvanischem Wege, auf welches Verfahren ein französischer Industrieller ein Patent sich hat ertheilen lassen, ohne denjenigen nur mit einer Silbe zu erwähnen, der die Ausscheidung des mit so merkwürdigen Eigenschaften begabten Eisens auf electrolytischem Wege zuerst gelehrt. Um sich die Priorität des Vernickelungsverfahren mittelst schwefelsaurem Nickeloxydul-Ammoniak zu wahren, hat Böttger[3]) den von ihm seiner Zeit veröffentlichten Aufsatz über dieses Verfahren jetzt[4]) noch einmal wörtlich abdrucken lassen.

Das Vernickeln der Metalle auf galvanischem Wege wird von Gaiffe[5]), Constructeur electro-medicinischer Apparate in Paris (*Rue Saint-André-des-Arts* 40), als Industriezweig betrieben, und zwar nach dem (ursprünglich Böttger'schen) Verfahren, welches im Jahre 1869 durch Isaac Adams von Boston in Amerika eingeführt worden und dort in ausgedehnte Anwendung gekommen ist. Eine Commission der *Société d'Encouragement* hat kürzlich eine Anzahl von Gaiffe vernickelter Gegenstände ganz besonders auf ihren Widerstand gegen Oxydation in der feuchten Luft und in der Atmosphäre der chemischen Laboratorien geprüft und sich durch die erhaltenen Resultate von der practischen Wichtigkeit des neuen Industriezweiges überzeugt. Bis jetzt wird das galvanische Vernickeln besonders für Sattler-, Schlosser- und Büchsenmacherarbeiten und chirurgische Instrumente angewendet und im Allgemeinen für eiserne Gegenstände, welche sich in Berührung mit den Händen oder der feuchten Luft leicht oxydiren, sowie für

---

1) R. Böttger, Polyt. Notizbl. 1872 Nr. 7; Dingl. Journ. CCIV p. 152; Polyt. Centralbl. 1872 p. 616; Chem. Centralbl. 1872 p. 279; Deutsche Industriezeit. 1872 p. 148; Berggeist 1872 Nr. 41 p. 266.
2) Jahresbericht 1870 p. 133.
3) Journ. f. pract. Chemie (1843) XXX p. 267.
4) Polyt. Notizbl. 1872 Nr. 12.
5) Gaiffe (nach einem Berichte von Lamy), Bullet. de la soc. d'encouragement 1872 Avril p. 163; Dingl. Journ. CCIV p. 336 (vergl. Jahresbericht 1870 *p. 133).*

kupferne Gegenstände, welche den salzigen Dünsten des Meeres ausgesetzt werden. Das Nickelsalz, welches für die galvanischen Bäder angewendet wird, ist das neutrale Doppelsalz von schwefelsaurem Nickeloxydul und Ammoniak. Das Verfahren ist leicht ausführbar, sicher und dabei billig; die Ablagerung von 1 Gramm Nickel, welche Quantität 1 Quadratdecimeter hinreichend bedeckt, kommt nur auf 10 Centimes zu stehen.

Um beim galvanischen Vernickeln von Metallen, namentlich von Eisen und Stahl, einen fest anhaftenden und biegsamen Nickelüberzug zu erhalten, setzt Keith[1]) (engl. Patent) der zur Vernickelung angewendeten Salzlösung eine kleine Menge des essig-, citronen- oder, am besten, weinsauren Salzes von Kali, Natron, Ammoniak, Magnesia oder Thonerde zu. Am zweckmässigsten wird von diesen Salzen dasjenige gewählt, dessen Basis dasselbe Alkali oder dieselbe alkalische Erde ist, die in dem zur Vernickelung angewendeten Doppelsalz vorhanden ist, z. B. bei Anwendung eines Nickeloxydul-Ammoniaksalzes weinsaures Ammoniak u. s. w.; auf 20 Liter einer wässerigen Lösung von schwefelsaurem Nickeloxydul-Ammoniak von 7° B. ist etwa ein Liter einer wässerigen Lösung von neutralem weinsaurem Ammoniak von ebenfalls 7° B. zu nehmen.

Ueber das Vernickeln des Stahls und anderer Metalle als Mittel zum Schutz derselben gegen das Rosten und Anlaufen berichtet John Spiller[2]). Vor ungefähr 10 Jahren wurden dem Verf. bei einem Besuche der Banknoten-Druckerei von Bradbury und Wilkinson in Fetter Lane mit Nickel überzogene Platten gezeigt, mittels deren Proben von „Naturdruck" angefertigt worden waren, und er hatte Gelegenheit, die galvanische Niederschlagung von reinem Nickel auf Kupfer und andere Metalle als einen Zweig der Druckoperationen der genannten Firma praktisch ausgeführt zu sehen. Dieser Prozess wurde in Verbindung mit der Methode des Verstählens (steel facing), auf welche diese Firma ein Patent hat, oder als Ersatz derselben angewendet. Dem Verf. kam sogleich der Gedanke, dass die Dauerhaftigkeit der so gebildeten Nickelschicht weiterer Anwendung fähig sei, und dass dieselbe namentlich als Mittel zum Schutze stählerner Gegenstände gegen das Rosten an feuchter Luft anwendbar sein dürfte. Er liess daher einige stählerne Gegenstände (ein Tischmesser, einen Spatel u. s. w.) mit Nickel überziehen, um zu probiren, in welchem Maasse ein solcher Ueberzug, wenn auf Degen, Bajonetten, Helmen, Harnischen, Sporen, Geschirr-Ketten und stählernen Ausrüstungsgegenständen überhaupt angebracht, dieselben schützen würde. Der Nickelüberzug erwies sich als ein vollkommen wirksames Schutzmittel und beeinträchtigte die Farbe der Gegenstände nicht. Die Idee wurde darauf Mitgliedern des britischen Kriegscollegiums mitgetheilt, da die Kosten des Ueberziehens der Ausrüstungsgegenstände mit Nickel in Betracht der dadurch bedingten grossen Ersparniss an Zeit zum Reinigen dieser Gegenstände der Einführung dieses Verfahrens nicht im Wege zu

---

1) Keith, Deutsche Industriezeit. 1872 p. 58; Chem. Centralbl. 1872 p. 159.
2) John Spiller, Chemic. News 1871 Nr. 520 p. 174; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1514.

[redacted]

stehen schienen. Diese Mittheilung hatte keinen weiteren Erfolg, und seit jener Zeit ist, so viel dem Verf. bekannt ist, die Anwendung des galvanischen Nickelabsatzes auf die besonderen Zwecke, für welche Bradbury und Wilkinson denselben zu benutzen fortfuhren, beschränkt geblieben. In den letzten zwei oder drei Jahren sind aber wieder Versuche in der von dem Verf. angedeuteten Richtung angestellt worden, und diese haben die Folge gehabt, dass das galvanische Vernickeln in Amerika angewendet wird und patentirt worden ist [1]). Kürzlich hat sich auch in England eine Gesellschaft gebildet, welche unter einer Licenz der amerikanischen Patentinhaber das Verfahren in London und Birmingham betreibt. Der Verf. hatte durch Vermittelung des Geschäftsführers der *Plating Company* (Limited), Channer (34, *Kirby Street*, *Hatton Garden*), Gelegenheit, ein grosses Sortiment von vernickelten Gegenständen zu besichtigen, und erhielt von demselben auch Proben von vernickeltem Kupfer, Messing und Stahl, an denen er die von der Gesellschaft in ihrem Prospecte bezüglich der schützenden Kraft des Nickelüberzuges gemachten Angaben bestätigt fand. Er hat sich seitdem in der Fabrik der Gesellschaft einen Degen vernickeln lassen, und derselbe ist jetzt vollkommen gegen das Rosten bei feuchtem Wetter geschützt und so leicht in gutem Stande zu erhalten, dass der Verf., statt den langweiligen Prozess des Polirens anzuwenden, blos Klinge und Scheide mit Waschleder abzuwischen braucht, um mit dem Degen auf der Parade erscheinen zu können. Ein mit Nickel überzogener kleiner viereckiger Stahlstab wurde wiederholt Stunden lang in Wasser getaucht, ohne die geringsten Zeichen von Rosten zu zeigen, und der Verf. ist überzeugt, dass man denselben mehrere Tage lang in Schwefelblumen verscharren kann, ohne dass die Nickeloberfläche ihren Glanz verliert. Diese letztere strenge Probe ist auch bei vernickelten Kupfer- und Messingstäben ohne alle Wirkung, und dieselben können sogar in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd getaucht werden, ohne die Reduction von Silber zu bewirken. Ebenso wird durch den vernickelten Stahlstab aus einer Silber- oder Kupferlösung kein Metall reducirt. Die vernickelte Oberfläche hat, wenn sie polirt ist, eine weissere Farbe, als polirter Stahl, obschon die Farbe der des Silbers an Weisse nicht gleich kommt, sondern vielmehr der des gewalzten Platins ähnlich ist. Sie widersteht der Einwirkung von Wärme sehr gut, da das Nickel einen sehr hohen Schmelzpunkt hat und erst in höherer Temperatur sich oxydirt. Hinsichtlich der allgemeinen Anwendbarkeit vernickelter Gegenstände in Laboratorien gedenkt der Verf. später Mittheilung zu machen. Für feine Wagebalken und Gewichte, Linsen-Fassungen, Reflectoren, Laboratorium-Mikroskope, Kühlschlangen, Eiweissschläger und viele andere von Chemikern und Photographen benutzte Apparate wird das Vernickeln wahrscheinlich ausgedehnte Anwendung finden. Der Verf. hat auch ovale Bilderrahmen gesehen, welche aus Messingblech gestanzt und dann vernickelt waren; dieselben hatten ein sehr hübsches Ansehen. Für Zwecke der Verzierung können natürlich polirte und matte vernickelte Flächen mit einander combinirt werden.

---

1) *Vergl.* Jahresbericht 1870 p. 133; 1871 p. 190.

[redacted]

J. Unwin[1]) (in Sheffield) schlägt das Nickel aus seiner Lösung in mit Salpetersäure versetztem oxalsaurem Kali zum Zwecke des Vernickelns anderer Metalle nicht mit der Batterie, sondern durch einen „Elektro-Magnet“ nieder.

T. Fearn[2]) überzieht Metalle mit einer Legirung von Nickel und Eisen auf elektrolytischem Wege, indem er ein Bad von Nickeloxydul- und Salmiaklösung und eine Anode von Eisen anwendet, welche mit einer Batterie in Verbindung steht.

W. H. Maitland[3]) (in London) liess sich (für England) ein Patent auf elektrolytisches Verkupfern von Eisen ertheilen. Das Bad — eine Lösung von Cyankupfer in Cyankalium — bereitet er höchst umständlich durch Zusammenschmelzen von 56 Th. Potasche, 70 Th. Thiersubstanzen und 10 Th. Kupferspänen und Auslaugen der geschmolzenen Masse mit Wasser.

Blei.

A. Mascazzini[4]) schildert eine technische Bestimmung des Bleies aus Bleiglanz und benutzt für diesen Zweck das nämliche Princip wie F. H. Storer[5]), nämlich die Reduction, welche Zink bei Contact mit verdünnter Salzsäure auf Bleiverbindungen ausübt.

Wedding[6]) schildert die Werkbleierzeugung auf den Hüttenwerken des Oberharzes, des Unterharzes und der Friedrichshütte bei Tarnowitz.

Eine Legirung, welche sich zu Dachbedeckungen und dergl. sehr gut eignet, auch dem Salzwasser u. s. w. widerstehen soll, will D. J. Millard[7]) (in Clayville) herstellen aus 100 Th. Blei, 16 Th. Zinn, $^1/_8$ Th. Wismuth und 3 bis 5 Th. Aluminium.

Zink.

J. Mijers[8]) beschreibt ein Verfahren zur Darstellung von reinem Zink mittels Elektrolyse von reinem Zinksulfat. Das Sulfat wird

---

1) J. Unwin, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 162; Chem. Centralbl. 1872 p. 255

2) T. Fearn, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 396.

3) W. H. Maitland, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 441.

4) A. Mascazzini, Chemic. News 1871 XXI p. 137; Zeitschrift für analyt. Chemie 1871 p. 491.

5) Jahresbericht 1870 p. 148; 1871 p. 185.

6) Wedding, Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen in dem preuss. Staate 1871 p. 153—159.

7) D. J. Millard, Deutsche Industriezeit. 1871 p. 458.

8) J. Mijers, Maandbl. *1871 p. 147;* Polyt. Centralbl. 1871 p. 1512; Chem. Centralbl. *1871 p. 532.*

mit so viel Ammoniak versetzt, um das gefällte Zinkhydrat wieder zu lösen; mit dem positiven Pole einer Batterie von 2 Bunsen'schen Elementen wird ein Zinkblech verbunden, mit dem negativen Pole ein Kupferdraht (oder starker Platindraht); nach kurzer Zeit schiessen verzweigte Zinkkrystalle an, die von Zeit zu Zeit weggenommen werden, während sich das Zinkblech allmälig löst. Ein Kupferdraht ist einem Kupferbleche vorzuziehen, weil sich das Blech mit einer fest anhaftenden Zinkschicht bedeckt, ohne dass sich ein Zinkbaum bildet; das sich später absetzende schwammige Zink wird nur in geringer Menge gebildet. Eine Lösung von Zink in Kali gab nur wenig metallisches Zink.

Hamon[1]) beschreibt sein Verfahren des Löthens von Zinnbleiröhren (d. h. von Bleiröhren mit innerem Zinnmantel).

Zinn.

Zur Decorationsmalerei auf Zinnfolie empfiehlt C. Daniel[2]) folgendes Verfahren. Möglichst dünne, also sehr biegsame Zinnfolie wird auf einer harten, glatten Unterlage, z. B. auf einem Spiegel oder einem dicken Glas, ausgebreitet, deren Oberfläche angefeuchtet wird, damit sich die Zinnfolie besser ausbreiten lässt und an der Platte haftet. Diese Zinnfolie bildet dann eine sehr glatte Fläche, auf welcher man die in einfarbigem Ton oder in decorativer Manier gehaltene Oelmalerei herstellt, wie auf Wänden oder Holzgetäfel. Man lässt dann trocknen und lackirt, worauf das Zinnblatt von der Unterlage abgenommen und in das Gebäude, worin sie angebracht werden soll, transportirt werden kann. Dieses neue Decorationsproduct lässt sich für den Transport wie Tapeten zusammenrollen; es ist aber von diesen wesentlich verschieden, denn die Malerei auf Zinnfolie ist Oelmalerei, mit allen Abstufungen in den Farbentönen und sämmtlichen Attributen der Decorationsmalerei. Die als Boden dieser Malerei dienende Zinnfolie bildet eine wasserdichte Fläche und schmiegt sich in Folge ihrer ausserordentlich grossen Biegsamkeit allen Verzierungen und den verschiedensten Conturen vollständig an. Vor dem Aufziehen der Zinnmalerei bestreicht man die zu decorirende Fläche mit einem wasserdichten Ueberzug; dann schneidet der Tapezierer die Zinnmalerei aus und zieht sie auf, so dass alle vertieften oder erhabenen Conturen der Ornamente auf Holz, Gyps oder Stein damit bekleidet sind. Auch die Vergoldung kann durch die Zinnmalerei ersetzt werden; man trägt dazu in der Werkstätte das Gold mit der gewöhnlichen Grundirung auf die Zinnfolie auf, lässt trocknen und schneidet

---

1) Hamon, Engineering 1872, p. 114. Dingl. Journ. CCIII p. 432; Deutsche Industriezeit 1872, p. 165.

2) C. Daniel, Compt. rend. LXXIV p. 1229; Chemic. News 1872 Nr. 654 p. 275; Monit. Scientif. 1872 Nr. 365 p. 441; Dingl. Journ. CCIV p. 391; Polyt. Centbl. 1872 p. 755; Chem. Centbl. 1872 p. 457; Deutsche Industriezeit. 1872 p. 255.

die aus vergoldetem Zinn bestehenden Decorationen aus; dann bestreicht der Tapezierer die zu decorirenden Rundstäbe, Ornamente etc. mit dem wasserdichten Anstrich und giebt nun die Vergoldung auf. Diese Zinnvergoldung hat vor der gewöhnlichen Vergoldung auf Metallen den Vorzug, dass sie jeder Oxydation widersteht, während die letztere, namentlich auf Zink, bekanntlich sehr bald „wurmstichig" wird. Die vorgelegten Proben dieser Zinnmalerei erregten in der Pariser Academie grosses Interesse. Der bekannte Chemiker Dumas mass der weitern Entwicklung dieses Industriezweiges um so grössere Wichtigkeit bei, als derselbe, obgleich in etwas abweichender Form, sich bereits in einer sehr langen Praxis bewährt hat. Die Chinesen wenden nämlich die Malerei auf Zinnfolie bei ihren Möbeln und lackirten Holzarbeiten an, und was man an diesen Gegenständen meist für Vergoldung hält, ist nichts Anderes als Zinnfolie, welche mit einem ihr die Farbe des Goldes verleihenden gelben Firniss überzogen ist.

Den nämlichen Gegenstand wie Daniel, beschreibt auch Ferd. Springmühl[1]). Gefärbtes Zinn kommt im Handel in nicht geringer Menge vor. Auf der polirten glänzenden Fläche des Stanniols haben transparente Farben ein ungewöhnliches Feuer und man findet das gewalzte Zinn in verschiedenen Nuancen und meist sehr lebhaft gefärbt in den Händen der Conditoren, Confiturenhändler etc., welche dasselbe zur Umhüllung ihrer Waaren verwenden. Die Erfordernisse eines gut gefärbten Stanniols sind Elasticität des Ueberzuges und Gleichmässigkeit der erzeugten Farbe. Das Färben besteht also stets im Lackiren des Zinns, während von einem wirklichen Färben selbstverständlich nie die Rede ist. Die Operationen, einen guten und haltbaren Ueberzug zu erhalten, sind nicht so leicht wie man glauben sollte, es sind vielmehr dem Nichtfachmanne oft viele Versuche ohne Resultat gesichert. Besonders früher wurde schön gefärbtes Zinn selten gefunden, heute erleichtern die Anilinfarben die Fabrication desselben sehr bedeutend. Aber trotzdem werden noch jetzt die Anilinfarben verhältnissmässig wenig angewandt, obgleich dieselben in allen Fällen die Holzfarben etc. zu ersetzen im Stande sind. Die ersten Versuche des Vf's. gingen darauf hinaus, die gefärbten Harzlösungen (Anilinlacke) zum Färben des Zinns zu benutzen, aber welche Harze auch angewendet wurden, man erhielt kein den Anforderungen entsprechendes Resultat. Einerseits ist der Ueberzug nicht gleichmässig genug, andererseits meist zu spröde, um dem Biegen, Falten des Zinns zu widerstehen. Auf kleinen Flächen lässt sich mit Anilinlack in jeder Farbe ein prächtiger Ueberzug erzielen, der hinlänglich haltbar ist, wenn die Zinnfolie aufgeklebt und nicht zum Verpacken benutzt wird. Die älteste Methode, die jetzt in den meisten Fällen noch angewandt wird, um Zinnfolie zu färben, ist wohl die brauchbarste und mit einigen Modificationen die einfachste, hat jedoch den Nachtheil, dass der Ueberzug durch Wasser gelöst wird. Man benutzt wasserlösliche Substanzen, und zwar in früherer Zeit die Hausenblase, heute wäre die weisse, im Handel vorkommende Gelatine der

1) Ferd. Springmühl, Grothe's Muster-Zeit. 1872 XIX p. 119; Dingl. Journ. CCIV p. 512; Polyt. Centbl. 1872 p. 754; Chem. Centbl. 1872 p. 399.

Hausenblase jedenfalls vorzuziehen. Die Operationen, sei es, dass Hausenblase oder Galatine angewandt werden, sind gleich und bestehen in Folgendem: Die zu färbende Zinnfolie wird auf einer ebenen Spiegelplatte durch Wasser befestigt, so dass alle Theile derselben eng an dem Glase haften, darauf wird mit einem Steine, Feuersteine oder dergl. sorgfältig geglättet und die gefärbte Gelatinelösung darauf gegossen, die Spiegelplatte nach allen Richtungen schwach geneigt, um eine gleichmässige Vertheilung zu bewirken und ziemlich schnell getrocknet. Die Gelatinelösung wird bereitet, indem man destillirtes Wasser mit einer nicht zu geringen Menge der wasserklaren Gelatine erhitzt und, den Farbstoff in Wasser gelöst, je nach der zu erzielenden Nuance zusetzt. Früher wurden nur die wässerigen Auszüge der Pflanzen und Thierfarben zu diesem Zwecke benutzt, nicht minder eignen sich jedoch dazu die gesammten wasserlöslichen Anilinfarben, und es wundert den Vf., im Handel keine mit Anilin gefärbte Stanniole gefunden zu haben. Er wandte alle wasserlöslichen Anilinfarben an und erhielt mit Gelatine ganz ausgezeichnete Resultate. Hausenblase giebt dasselbe Resultat. Vf. versuchte nun auch einige im Wasser lösliche Harze, vornehmlich das Gummi arabicum anzuwenden; es stellte sich jedoch heraus, dass sowohl der Preis des fertigen Fabricates mit Gelatine sich billiger stellen musste als mit Gummi, als auch, dass die Güte des ersteren die Haltbarkeit, besonders den Gummiüberzug, übertraf. Brauchbarer erschien die ätherische Schiessbaumwollen-Lösung. Das Collodium giebt einen überaus gleichmässigeren und ziemlich elastischen Ueberzug auch auf dem Stanniol, der jedoch in vielen Fällen nicht sehr fest an demselben haftet, besonders wenn er zu dick ist und alsdann als dünne Haut abgehoben werden kann. Man muss daher auf möglichst verdünntes Collodium sein Augenmerk richten, die Verdünnung jedoch auch andererseits nicht so weit treiben, dass der Ueberzug nicht mehr zusammenhängend erscheint. Die Bereitung des gefärbten Collodiums ist früher ausführlicher angegeben. Man erwärmt das Zinn ein wenig u. übergiesst es mit der farbigen Lösung, lässt an der Luft den Aether verdunsten und man erhält sehr gleichmässig gefärbte Producte. In der Regel haftet das Collodium jedoch trotz der grössten Vorsicht nicht vollkommen und es ist rathsam, zuerst mit ganz dünner Gelatine oder Farblösung zu übergiessen, dann nach dem Trocknen die Collodiumschicht darauf zu bringen und ohne Erwärmen die Lösungsmittel verdampfen zu lassen. Auch mit Gummi kann man grundiren, ohne durch dieses Verfahren besondere Vortheile zu haben. Will man der auf gefärbtem Zinn befestigten Farbe besondere Festigkeit geben, so kann man nachträglich mit farblosen alkoholischen Lacken firnissen, zu welchem Zwecke besonders bei der Anwendung von Collodium sich die photographischen Negativlacke eignen. Das Firnissen ist jedoch für gewöhnlich überflüssig, da es der Farbe etwas von ihrem Feuer und Glanze nimmt. Mehrere andere Versuche, die Verf. zum Färben des Zinns anstellte, gaben gänzlich ungünstige Resultate.

Chrom.[1])

Emil Zettnow[2]) giebt folgende Methode zur Darstellung von krystallisirtem Chrom an. 100 Grm. rothes, käufliches, chromsaures Kali werden mit 300 C.-C. roher Salzsäure und 150 C.-C. Wasser übergossen und 75 bis 80 C.-C. Alkohol von 80° hinzugefügt. Nachdem die Reduction unter Selbsterhitzung der Flüssigkeit vorüber ist, wird dieselbe stark eingedampft, 160—180 Grm. Chlorkalium hinzugesetzt, das Ganze zur Trockne gebracht und in einem irdenen oder eisernen Tiegel völlig ausgetrocknet. Die violette Masse wird etwas zerkleinert, in vier gleiche Theile getheilt und jeder Theil mit 50 Grm. geschnittenem Zinkbleche gemengt. Dann trägt man in einen rothglühenden hessischen Tiegel die erste Portion ein, und wenn diese in gutem Flusse ist, die zweite etc. Nach dem Eintragen des letzten Theiles erhält man den Tiegel noch $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden im Glühen, ohne dass das Zink allzu heftig siedet, rührt auch einige Male mit einem Eisendrahte um und lässt den Tiegel schliesslich langsam erkalten. Hängt man hierauf den Tiegel, mit der Oeffnung nach unten gekehrt, in einen Eimer Wasser, so löst sich die grüne, aus Chlorkalium, Chromoxyd u. etwas unzersetztem Chromchlorid-Chlorkalium bestehende Schmelze sehr schnell auf und der Zinkregulus fällt heraus. Der Regulus wird mit Wasser gekocht, rein gebürstet und in rohe verdünnte Salpetersäure gelegt, welche das auskrystallisirte Chrom ungelöst zurücklässt, während das mit dem Zink chemisch verbundene von ihr gelöst wird. Die zurückgebliebenen Krystalle werden mit etwas frischer Salpetersäure und dann mit Wasser gewaschen. Die Ausbeute beträgt etwa 3,0 bis 4,0 Grm.; jedoch erhält man schon bei Anwendung von 6,0 Grm. chromsauren Kalis und Schmelzen über dem Gasgebläse eine genügende Menge, um einige physikalische Eigenschaften, wie Härte, Farbe etc. prüfen zu können.

Wismuth.

Hugo Tamm[3]) beschreibt die dokimastische Wismuthprobe. Wir verweisen auf die Abhandlung.

Antimon.

R. S. Smith[4]) liess sich folgendes Verfahren zur Gewinnung des Antimons (für England) patentiren. Die fein gepulverten Antimonerze

1) Vergl. Jahresbericht 1857 p. 36; 1859 p. 133; 1863 p. 178.

2) Emil Zettnow, Poggend. Annal. CXLIII p. 477; Chem. Centralbl. 1871 p. 709.

3) Hugo Tamm, Chem. News 1872 Nr. 523 p. 85; Monit. scientif. 1872 Nr. 365 p. 412; Dingl. Journ. CCIV p. 368.

4) R. S. Smith, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 478; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1871 p. 428; Deutsche Industriezeit. 1871 p. 478; Dingl. Journ. CCIII p. 153; Polyt. Centralbl. 1871 p. 1569; Bull. de la soc. chim. 1871 Oct. — Dec. p. 389.

[redacted]

werden in heisse Salzsäure (in hölzernen Trögen) eingetragen; die Chlorantimonlösung wird abgezogen, und in dieselbe Zink oder Eisen eingeführt. Man wäscht und trocknet den Niederschlag und schmilzt ihn in Tiegeln unter einer Kohlenstaubdecke zu Klumpen etc.

Platin.

J. L. Smith[1]) stellt Platinmohr aus Kaliumplatinchlorid dar. Man bringt letztere Verbindung in eine Porcellan- oder Platinschale, bedeckt sie mit einem Glimmerblättchen, das in der Mitte mit einer Oeffnung zum Zuleiten von Wasserstoffgas versehen ist. Die Schale wird auf 225—260 ^{0} erwärmt. Nach der vollständigen Reduction des Platinchlorides wäscht man das Chlorkalium aus, behandelt das Product mit etwas Alkalilauge und wäscht zuletzt mit distillirtem Wasser aus.

Quecksilber.

A. Eschka[2]) (in Wien) beschreibt ein Verfahren der Bestimmung des Quecksilbers in seinen Erzen[3]), welches auf die Zersetzbarkeit der Quecksilbererze durch metallisches Eisen bei höherer Temperatur, und auf die Absorption des hierbei verflüchtigten Quecksilbers durch metallisches [redacted]

ständigen Erkalten gewogen. Die Gewichtszunahme des Golddeckels entspricht dem Gewichte des in dem untersuchten Erze enthaltenen Quecksilbers. Das Wägen des Golddeckels geschieht in der Art, dass man demselben einen Porcellantiegel zur Unterlage gibt und diesen jedesmal mitwägt. Nach vollendeter Operation wird der Deckel, um einerseits eine Controle zu haben, andererseits um denselben für die nächste Probe benutzen zu können, über der Lampe anfangs sehr gelinde erhitzt, später aber stark geglüht. Das Gewicht des ausgeglühten Deckels sammt Unterlage ändert sich nur sehr wenig, wenn die nöthige Vorsicht beim Ausglühen beobachtet wurde. Selbstverständlich hat man sich bei diesem Ausglühen vor der Einwirkung der Quecksilberdämpfe zu schützen, weshalb dasselbe in einem Raume geschehen muss, welcher mit einem guten Abzuge versehen ist. Zum Gelingen der Probe sind einige Vorsichtsmaassregeln erforderlich, deren Aufführung hier Platz finden möge. Der Rand des Glühtiegels, sowie der Rand des Golddeckels soll möglichst eben sein, d. h. gut passen, um eine Verflüchtigung des Quecksilbers zu verhindern. Die Höhlung des Golddeckels soll so tief sein, dass dieselbe eine genügende Menge Wasser aufnehmen kann, um die erforderliche Kühlung des Deckels zu bewirken. Die zu verwendende Eisenfeile soll frei von Fett sein, da sonst beim Glühen derselben die Destillationsproducte den Quecksilberspiegel unansehnlich machen. Das Abspülen des Golddeckels mit Alkohol hat einerseits den Zweck, etwaige bituminöse Stoffe oder Destillationsproducte, welche den Quecksilberspiegel manchmal matt und unansehnlich machen, zu entfernen, andererseits das Trocknen des Deckels zu beschleunigen. Das Trocknen des Golddeckels sammt Unterlage geschieht im Wasserbade (Trockenkammer); das Trocknen dauert 2 — 3 Minuten. Das Wägen des Golddeckels mit Unterlage muss sowohl vor als nach der Operation in vollkommen erkaltetem Zustande vorgenommen werden; zum Abkühlen kann man sich eines gewöhnlichen tragbaren Exsiccators bedienen. Bei den Versuchen, welche zur Prüfung der Methode durchgeführt wurden, hat sich gezeigt, dass bei grösseren Mengen Quecksilber, welche der Golddeckel aufzunehmen hat, das Amalgam etwas dünnflüssig war und beim Neigen des Deckels sich hin und her bewegte. Es ist daher bei reichen Erzen auf diesen Umstand Rücksicht zu nehmen, und beim Abspülen mit Alkohol letzterer zu sammeln, um sicher zu sein, dass von dem Amalgam nichts verloren ging. Sollte sich wirklich etwas Amalgam beim Abspülen losgelöst haben, so giesst man den gesammelten Alkohol in die Höhlung des Golddeckels zurück, welcher die kleinen Quecksilberkügelchen wieder aufnimmt. Was die Menge des zu verwendeten Mehles betrifft, so dürften folgende Quantitäten am besten entsprechen:

für die ärmsten Erze bis zu einem Gehalte von ca. 1 Proc.	10 Gramm
„ Erze von 1 Proc. bis 10 Proc.	5 „
„ „ „ 10 „ „ 30 „	2 „
„ „ über 30 Proc.	2 „

Aus den am Schlusse angeführten Resultaten der Versuche, welche zum Theil mit Zinnober, zum Theil mit metallischem Quecksilber vorgenommen wurden, geht hervor, dass sich das eben beschriebene Probirverfahren be-

[redacted]

sonders für ärmere Quecksilbererze (bis 10 Pct.) eignet. Zum Schlusse folgen die Resultate der Versuche, welche zur Prüfung der eben beschriebenen Methode durchgeführt wurden.

Eingewogen	Berechnet Quecksilber	Gefunden Quecksilber	Differenz
Gramm	Gramm	Gramm	Gramm
Zinnober			
0,0035	0,0030	0,0030	—
0,0050	0,0043	0,0035	0,0008
0,0055	0,0047	0,0040	0,0007
0,0190	0,0163	0,0155	0,0008
0,0830	0,0715	0,0695	0,0020
0,1200	0,1034	0,1005	0,0029
0,1275	0,1099	0,1075	0,0024
0,1950	0,1680	0,1630	0,0050
0,2855	0,2460	0,2410	0,0050
0,4315	0,3718	0,3660	0,0058
Metallisches Quecksilber			
0,2220	—	0,2200	0,0020
0,4510	—	0,4460	0,0050
0,6690	—	0,6665	0,0025

Whitney[1]) hat in Californien ein schwarzes Quecksilbererz [redacted]

Metallurgische Literatur.

1) Bruno Kerl (Prof. der Hüttenkunde, Probirkunst und chem. Technologie an der Bergakademie in Berlin und Mitglied der techn. Deputation für Gewerbe), Grundriss der allgemeinen Hüttenkunde. Mit 163 in den Text gedruckten Holzschnitten. Leipzig 1872. Arthur Felix.

Der berühmte Verfasser des vorliegenden Grundrisses der allgemeinen Hüttenkunde giebt in demselben eine kritische und eingehende Behandlung der Eigenschaften der Metalle, der Hüttenprocesse, der Hüttenmaterialien und Hüttenapparate in so vortrefflicher Weise, dass das Buch nicht nur als Leitfaden für Lehrer und Studirende an montanistischen Lehranstalten und technischen Mittel- und Hochschulen dienen kann, sondern auch zum Selbststudium und Repetiren, mithin für Praktiker, warm zu empfehlen ist und zwar um so eher, als der Verf. den älteren chemischen Formeln die Formeln der modernen chemischen Theorien beigefügt hat. Der Verf. beabsichtigt, dem Grundrisse der allgemeinen Hüttenkunde einen Grundriss der Metallhüttenkunde und einen solchen der Eisenhüttenkunde folgen zu lassen.

β δ.

2) John Percy, Die Metallurgie des Bleies und die Scheidung des Silbers vom Blei. Uebertragen und bearbeitet von C. Rammelsberg. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen und einem Diagramm. Braunschweig 1872. Fr. Vieweg und Sohn.

Die Metallurgy of Lead von Percy, den dritten Band der grossen Metallurgie bildend (vergl. Jahresbericht 1863 p. 189; 1865 p. 217; 1867 p. 154; 1869 p. 159; 1870 p. 160) liegt nun in deutscher Bearbeitung vor. Die vortreffliche deutsche Ausgabe unterscheidet sich von der englischen, bereits im Jahre 1870 erschienenen (vergl. Jahresbericht 1870 p. 160) dadurch vortheilhaft, dass das Werk namhafte Zusätze erfahren hat, so ist z. B. die Entsilberung des Werkbleies durch Zink in eingehender und kritischer Weise behandelt, ferner ist eine ausführliche Beschreibung der Friedrichshütte zu Tarnowitz eingeschaltet, endlich sind die Hüttenprocesse des Oberharzes detaillirt beschrieben. Es ist nur mit Freude zu begrüssen, dass der deutsche Bearbeiter sich von der älteren Schreibweise emancipirt und die modernen chemischen Formeln adoptirt hat. Die deutsche Bearbeitung wird auch denjenigen von Nutzen sein, die bereits im Besitze des englischen Originales sind.

β δ.

3) Bodmer, J. J. (Ingenieur in London), Mittheilungen über das mechanische Puddeln nach Danks. Wien 1872. Lehmann und Wentzel.

Ein vollständiger Bericht der von England nach Nordamerika gesandten Commission (vergl. d. Jahresbericht p. 59) zum Zweck des Studiums des Puddelverfahrens von Danks.

4) E. Freiherr von Bibra, Ueber alte Eisen- und Silber-Funde. Archäologisch-chemische Skizze. Nürnberg und Leipzig 1873. Richter und Kappler.

5) The Manufacture of Steel by M. L. Gruner. Translated by L. Smith. With an Appendix of the Bessemer Process in the United States. Illustr. by lithographed Drawings and Woodcuts. New-York, Nostrand. 1872.

Neben dem Gruner'schen übersetzten Text und zugehörigen Abbildungen verbreitet sich die Schrift im Anhange über den Bessemerprocess in den Vereinigten Staaten (Troy, Harrisburgh, Bridgeport, Johnstown, Bethlehem etc.), welcher sich

in sofern von dem anderswo hauptsächlich unterscheidet, dass man einzelne Theile des Bessemerapparates grösser und stärker gemacht, sowie den Maschinen und den Gebäuden eine andere Anordnung gegeben hat, wodurch die Manipulationen erleichtert und die Kosten vermindert sind. Diese Veränderungen sind durch gute Zeichnungen dargestellt. Der Anhang enthält: Typus des amerikanischen Bessemerprocesses, Umschmelzen des Roheisens, das Bessemern selbst, Gebläse, hydraulische Apparate, Producte, deren Qualität, weitere Behandlung und Prüfung.

6) R. Akerman, Studien über die Wärmeverhältnisse des Eisenhohofenprozesses mit besonderer Berücksichtigung auf den hierbei geübten Einfluss des erhitzten Windes. Aus Jern-Contorets Annaler für das Jahr 1871. Uebersetzt und mit einem Vorworte begleitet von P. Tunner. Mit 2 lithogr. Tafeln. Leipzig 1872. A. Felix.

Hinsichtlich der chemischen Vorgänge in Eisenhohöfen und namentlich ihrer Wärmeverhältnisse herrscht noch vieles Dunkel und sind neuere Bestrebungen besonders darauf gerichtet gewesen, diesen interessanten und wichtigen Gegenstand der Eisenfabrikation aufzuklären. Wo immer es gilt, in irgend einem Zweige des Eisenhüttenwesens Bahn zu brechen und ein vorgestecktes Ziel mit Beharrlichkeit zu verfolgen, da leuchtet der Name P. Tunner's stets voran, und so fehlt derselbe auch nicht bei Erörterung des noch vielfach zweifelhaften Punktes von der Chemie des Eisenhohofens. Sowohl durch eigene Forschungen, als auch durch Uebertragung gediegener fremdländischer Abhandlungen über diesen Gegenstand ins Deutsche hat sich unser berühmtester Eisenhüttenmann das grösste Verdienst erworben. Nachdem von demselben erst vor Kurzem die in jeder Beziehung originelle Arbeit von J. L. Bell, über (vergl. Jahresbericht 1871 p. 197) die Entwicklung und Verwendung der Wärme in Eisenhohöfen von verschiedenen Dimensionen, ins Deutsche übertragen worden, werden die Fachgenossen durch die vorliegende verdeutschte höchst lehrreiche Arbeit von R. Akerman, Docenten an der Bergakademie in Fahlun, erfreut. In dem Vorworte zu der Uebersetzung macht der Bearbeiter kritische Bemerkungen über einzelne Punkte der Bell'schen und Akerman'schen Arbeit, theilt seine bald beistimmenden, bald abweichenden Ansichten mit und lenkt die Aufmerksamkeit auf gewisse Faktoren, welche ziffermässig schwer nachzurechnen sind und deshalb die Wärmeberechnung mit Genauigkeit zur Zeit noch nicht durchführen lassen. Zwei Tafeln bringen graphische Tabellen über Verhältnisse der Gichtgase und Kokesverbrauch, sowie eine Zeichnung von Siemens-Whitwell's Winderhitzungsapparat. (B. u. H.)

7) A. Ledebur in Gröditz, Das Roheisen in Bezug auf seine Verwendung zur Eisengiesserei. Für Fabrikanten, Giessereibeamte, Formermeister u. s. w. Mit 2 lithographirten Tafeln. Leipzig 1872. A. Felix.

In der vorliegenden Schrift werden die verschiedenen Roheisensorten hauptsächlich nach ihren physikalischen Eigenschaften bis ins kleinste Detail charakterisirt und diesen entsprechend ihre Verwendungen für die einzelnen Zwecke der Giesserei begründet. Ohne die Theorie zu vernachlässigen, hat der Verf., eine anerkannte Autorität auf dem Gebiete der Giessereitechnik, seiner Arbeit eine solche praktische Richtung gegeben, dass dieselbe für Alle, welche mit der Verwendung des Roheisens zur Giesserei sich befassen, einen dauernden Werth haben wird.

8) Geschichtliche Mittheilungen über die erloschenen Silber-, Blei- und Kupferhütten des Erzgebirges und Voigtlandes. Nach den hinterlassenen Aufzeichnungen des Hütteninspectors und Oberschiedswardeins Kurt Alex. Winkler bearbeitet von Cl. Alex. Winkler. Freiberg 1871. J. G. Engelhardt.

Das eigenthümliche, man möchte sagen fast poetische Interesse, mit welchem das Volk im sächsischen Erzgebirge so vielfach die Erinnerung an die Blüte des alten Metallbergbaues bewahrt hat, ist im weit geringern Grad dem mit dem Bergbau doch so eng verbundenen Hüttenwesen zu Theil geworden. Ist auch die Zahl der Silber-, Blei- und Kupferhütten, freilich fast ausnahmslos von sehr einfacher Einrichtung, in Sachsen einst eine sehr bedeutende gewesen, so wird doch die Erinnerung daran wohl bald ganz geschwunden sein. Einen werthvollen Beitrag zur Geschichte des alten sächsischen Hüttenwesens bietet nun das vorliegende Schriftchen, welches der auf dem Gebiete der analytischen und metallurgischen Chemie rühmlichst bekannte und allgemein geschätzte Bearbeiter nach den von seinem Vater hinterlassenen Aufzeichnungen verfasst hat. Hier sind die Notizen gesammelt, welche von den einst an über 20 Orten des Erzgebirges, hauptsächlich des westlichen Theiles, und des Voigtlandes bestandenen Hütten übrig geblieben sind, Notizen, die einen Zeitraum von einem halben Jahrtausend umfassen und für den Forscher bisher, wenn überhaupt, nur mit grösster Mühe zugänglich waren.

9) A. Kerpely (in Schemnitz), Das Eisenhüttenwesen in Ungarn, sein Zustand und seine Zukunft. Mit 2 Karten und 1 Tafel. Selbstverlag des Verfassers. Schemnitz 1872. In Commission bei August Joerges. (In Wien bei Faesy und Frick.)

Von dem zuerst von P. Mischler (in seinem Eisenhüttengewerbe, Stuttgart und Tübingen 1852, Bd. I p. 22) ausgesprochenen Gedanken ausgehend, dass der Entwicklungsgrad der Eisenindustrie eines Landes als Massstab für den Zustand seiner Cultur und seines Nationalwohlstandes anzunehmen sei, unterwirft der Verf. die ferrotechnische Industrie seines Heimathlandes Ungarn einer strengen Kritik und kommt zu dem allgemeinen Resultate, dass dieses Land gerade in jenen zwei Jahrzehnten, während welcher sich der denkwürdigste Umschwung dieser Industrie vollzogen hat, einen langen und drückenden Schlaf pflog und, trotz seines Reichthums an Mineralschätzen, noch immer von Ruhe halb gelähmt dasteht und rathlos in die ferne Zukunft sieht. Den Grund dieser Thatsache sucht der Verf. hauptsächlich in dem Mangel an Communicationsmitteln, der Zersplitterung des Hüttenbetriebes, der häufigen Unfähigkeit der Werkleiter, der Heranziehung hochbesoldeter Beamten und Arbeiter vom Auslande, während die einheimischen zurückgesetzt und demoralisirt werden; in dem mit vielen Uebelständen verbundenen Betrieb der Werke abseiten des Staats — welcher die Industrie fördern und unterstützen, aber niemals selbst treiben soll — und in Anderem mehr. Was die Anordnung des Stoffes betrifft, so werden die Hüttenwerke nach einzelnen, auf beigefügten Landkarten näher zu ersehenden Distrikten beschrieben und für jeden Distrikt wird eine Reihenfolge beobachtet, welche durch die Entwicklung und Vollkommenheit der einzelnen Hütten vorgezeichnet ist. Es wird womöglich immer mit den primitivsten Einrichtungen begonnen und mit den vollendetsten geschlossen, um zu zeigen, welche Entwicklung das Eisenhüttenwesen bei vorhandenen geeigneten Mitteln und Wegen zu nehmen vermag. Am Schlusse der Beschreibung jeder Hütte werden, neben Anerkennung des Guten, wo solches möglich, die wahrgenommenen Schwächen, ohne Ansehen dabei influirender Behörden oder Persönlichkeiten, offen aufgedeckt und Rathschläge zum Besseren gegeben, häufig unter Hinweis auf gut eingerichtete Hütten des Auslandes, unter denen die Rheinland-Westphalens den ersten Platz einnehmen. Eine riesige Aufgabe war es, von mehr als anderthalb hundert Hütten sich solche Details zu verschaffen und welche Fachkenntniss in den einzelnen Betriebszweigen, um eine so sichere Kritik zu üben! Bis dahin erscheint die Schrift speciell nur für ungarische Verhältnisse wichtig; aber sie erhält auch ein allgemeines Interesse nicht nur für die eisenhüttenmännische Wissenschaft und Praxis, sondern auch für die eigentliche Eisenindustrie dadurch, dass einzelne Betriebseinrichtungen, von Abbildungen begleitet, einer oft sehr eingehenden und belehrenden Beschreibung unterzogen werden.

Wir begrüssen das Werk als eine wichtige Erscheinung auf dem Gebiete der Metallurgie und wünschen der Schemnitzer Bergakademie dazu Glück, den Unter-

richt in Eisenhüttenkunde in den Händen eines Lehrers zu wissen, der gleich vertraut mit der hüttenmännischen Theorie und Praxis Gelegenheit hat, durch Wort und Schrift bei seinen Schülern zum Wohl der Eisenindustrie seines Landes den Grundsätzen gemäss zu wirken, welche in der obigen Schrift niedergelegt sind.

10) G. Montefiori-Levi et O. Künzel, Essais sur l'emploi de divers alliages et speciellement du bronze phosphoreux pour la coulée des bouches à feu. Bruxelles, Guyot 1871.

Die Metalllegirungen spielen auch dem chemischen Technologen gegenüber eine wichtige Rolle, weshalb wir letztere auf vorstehende Schrift aufmerksam machen, in welcher hauptsächlich die Resultate von mit der grössten Gründlichkeit niedergelegten Versuchen über die Festigkeit von Legirungen, namentlich von Phosphorbronze (vergl. Jahresbericht 1871 p. 162 und 163; 1872 p. 192) niedergelegt sind. In der Einleitung ist die Rede von der Herstellung der Legirungen, ihrer physikalischen und chemischen Prüfung, Zurichtung der Probebarren und dem Apparat zur Bestimmung der Festigkeit. Dann folgen Versuche über gewöhnliche Kanonenbronze, Legirungen von Kupfer und Mangan, von Kupfer und Nickel, von Kupfer, Zinn und Nickel, von eisenhaltiger und zinkhaltiger Kanonenbronze und von Phosphorbronze.

11) Cl. Winkler, Die Stellung der modernen Chemie zur metallurgischen Praxis. Vorschläge zur Annäherung. 1872.

Der in den technisch-chemischen Kreisen hochgeachtete Herr Verf. hat in dem Journal für prakt. Chemie 1872 Bd. V p. 116—144 eine Abhandlung unter obigem Titel veröffentlicht, die wir der Beachtung der Metallurgen und chem. Technologen angelegentlichst empfehlen. Wir erlauben uns die Einleitung mitzutheilen. Der Verf. sagt: Der gewaltige Umschwung, welchen die chemischen Theorien innerhalb des verwichenen Decennium erfuhren, habe der Wissenschaft zwar zum Nutzen gereicht, er hat aber auch die Kluft aufgerissen, welche sich in bedenklicher Weise zu erweitern droht, und an deren Ausfüllung nun allen Ernstes gedacht werden muss. Auf der einen Seite dieser Kluft finden wir die Jünger der rein theoretischen Chemie, in idealem Streben Stein um Stein zum Gebäude einer neuen Anschauungsweise fügend; auf der anderen stehen rathlos die Vertreter der chemischen Praxis, denen ihr Heim niedergerissen wurde, und die nun an Stelle desselben zwar einen stolzen, stylvollen Prachtbau entstehen sehen, jedoch keine Brücke finden können, welche sie in diese künftige Wohnstätte überführt, und die verlangend nach der Hand der bauenden Genossen greifen, damit sie ihnen über den entstandenen Abgrund hinüber helfen möchte. Wohl keinen Zweig der chemischen Technik trifft aber diese Umgestaltung der Dinge so empfindlich, wie den, welcher sich die Gewinnung der Metalle zur Aufgabe gemacht, welcher täglich die mannigfaltigsten anorganisch-chemischen Processe zu betreiben und fast sämmtliche der wichtigeren Elemente im grossen Maassstabe zu handhaben hat: die Metallurgie. Die Metallurgie, welche ihrer Zeit unbestritten wesentlich zur Entwicklung der chemischen Wissenschaft beigetragen hat, muss jetzt erkennen, dass der ehemalige Pflegling ihr in ungestümem Jugendmuthe zu entrinnen droht und dass sie alle Kräfte in Bewegung zu setzen habe, um ihn einzuholen und fortan mit ihm gleichen Schritt zu halten. Bei der ausserordentlichen Mannigfaltigkeit der metallurgischen Processe, der endlosen Verschiedenheit des zu verarbeitenden Materials und der grossen Zahl der bei jenen Processen in Action tretenden Stoffe vermag der Hüttenmann nicht, seine Berufsthätigkeit in eine Schablone zu zwängen, oder nach bestimmten Recepten zu arbeiten, wie manche andere technisch-chemische Branche dies wenigstens in gewissem Maasse zulässt. Deshalb werden gerade an den Hüttenmann erhöhte Anforderungen gestellt und diese Anforderungen wachsen unablässig mit der fortlaufenden Vervollkommnung der Hüttenkunde, welche letztere sich schon längst nicht mehr ausschliesslich auf die Gewinnung der Metalle, sondern auch auf die Zugutemachung lästiger oder schädlicher Abfallproducte, wie z. B. auf die Condensation des Hüttenrauchs, die Erzeugung von Säuren, Salzen und Präparaten aller Art erstreckt.

Während aber die Metallurgie im Laufe der Jahre zu bewundernswerther Ent-Entwicklung gelangte, eilte auch die Chemie ihrerseits mit Riesenschritten weiter und begann ihre Lorbeeren vorzugsweise auf organischem Gebiete zu pflücken, einem Gebiete, welches dem Hüttenmann fern liegt, auf welchem sich dauernd heimisch zu machen, ihm seine Berufsthätigkeit nicht erlaubt. So ist es gekommen, dass dem Pulsschlage der Wissenschaft, welcher früher vom Anorganischen nach dem Organischen ging, die Rückströmung folgte, und dass heute einzig die organische Chemie Theorien dictirt und ihre Anschauungsweise für die gesammte Wissenschaft, den anorganischen Theil mit inbegriffen, geltend macht. Es soll durchaus nicht bestritten werden, dass diese einheitliche Dictatur in jeder Beziehung richtig und naturgemäss ist. Die Chemie ist eben eine Wissenschaft und kann als solche keinem Doppelregimente unterliegen, ja es ist nur zu wünschen, dass die bereits angebahnte Verschmelzung des organischen mit dem anorganischen Theil recht bald zur gründlichen Durchführung kommen möchte. Wohl aber soll über dem Idealen das Reale nicht vergessen werden; die theoretische Chemie darf nicht achtlos über das Aschenbrödel der Technik hinwegsteigen, denn dieses ist es, welches ihre Errungenschaften der Welt eigentlich dienst- und nutzbar macht, indem es dieselben in Kapital umsetzt. Und von solchem Vorwurf lässt sich die theoretische Chemie unsrer Tage nicht völlig freisprechen (sehr richtig! d. Red.), mag ihr Schaffen im Allgemeinen noch so sehr imponiren. Denn wenn der technische Chemiker, wenn z. B. der Hüttenmann nur mit Mühe im Stande war, ihrem Fluge zu folgen, so lag dies weniger in einem Mangel an Streben seinerseits, als vielmehr darin, dass die modernen Theorien, dass ganz besonders die heutige chemische Schreibweise und die Vorstellungen, welche sich an dieselbe knüpfen, für die Praxis nicht praktisch genug sind. Der Hüttenmann muss auf dem Gebiete der anorganischen Chemie vollständig heimisch sein, wenn er seine Zwecke erreichen will. Jeden Process, den er leitet, jede Phase, jede Umwandlung desselben, muss er sich klar vergegenwärtigen, im Geiste formuliren, er muss mit einem Worte chemisch denken und fühlen können. Und das hat für ihn bei der modernen Auffassungsweise denn doch seine Schwierigkeiten.

Verf. will nicht als Kritiker einer Theorie auftreten, welche von den Koryphäen der Wissenschaft auf- und ausgebaut worden ist, die schon deshalb hochgehalten werden muss und die grossen Nutzen gestiftet hat, weil sie besser, als sonst eine, geeignet ist, Klarheit in die chemischen Vorgänge zu tragen. Deshalb aber darf der technische Chemiker nicht still und theilnahmlos auf die Umwälzungen blicken, welche sich auf einem Terrain vollziehen, auf dem er heimisch bleiben muss, wenn er den Anforderungen seines Berufs genügen will. Er muss danach trachten, einen Weg zu finden, der ihn auf's Neue mit der theoretischen Wissenschaft, dieser ihm unentbehrlichen Leiterin vereinigt, und wenn ihm dies wider Erwarten nicht gelingen sollte, dann hat er wenigstens seine Pflicht gethan und vermag nichts weiter, als auszuharren, in der Hoffnung, dass sie sich ihm früher oder später wieder nähern werde. Diesen Weg aufzufinden, hat aber seine grossen Schwierigkeiten. Vor Allem wird es am Techniker sein, in das Wesen der neuen Anschauungsweise nach Möglichkeit einzudringen und sich gewisse Begriffe anzueignen, die sich als unumstössliche Wahrheiten erwiesen haben und deshalb ihren Platz in der Wissenschaft auf alle Zeiten behaupten werden. Dies gilt zunächst von der Adoption der Begriffe Atom und Molekül, von der Berücksichtigung der verschiedenen Werthigkeit (Valenz) der Elemente und der Annahme der daraus folgenden Atomgewichte an Stelle der früheren Aequivalentzahlen. Die Annahme der modernen Theorien bis zu diesem Grade verträgt sich nicht allein vollkommen mit den Bedürfnissen des Praktikers, sie wird sogar nur dazu dienen, sein chemisches Denken klarer und schärfer zu machen. Die Einbürgerung der neuen Schreibweise bis zu diesem Grade dürfte bei ihm schon um deshalb geringe Schwierigkeit haben, als sie vielfach an eine frühere erinnert, welcher Berzelius' Theorie vom Doppelatom zu Grunde lag. Schwerer vereinbar mit den Bedürfnissen des Praktikers erscheint dagegen die Annahme von bestimmten Atomcomplexen, die man sich als Radicale fungirend denkt, oder von Resten, wie man sie durch Subtraction gewisser

Bestandtheile einer gesättigten Verbindung von deren Summe erhält. Die Richtung der modernen Chemie geht vorwiegend dahin, an Stelle der früheren molekularen Auffassungsweise die atomistische zu setzen und die Verbindungen aus der Sättigungscapacität der Grundstoffe zu erklären. Der Verf. macht nun Vorschläge zu einer neuen Schreibweise, hinsichtlich derer wir auf die Abhandlung selbst verweisen. Diese Schreibweise, welche sich der typischen und der dualistischen in gleichem Maasse nähert, dürfte sich auf alle bekannten anorganischen Verbindungen anwenden lassen. Sie lässt die Begriffe von Basis, Säure und Salz vollständig fallen und betrachtet jeden zusammengesetzten Körper als eine Copulation von einfachen oder zusammengesetzten Radicalen durch die äquivalente Menge eines Metalloids. Verf. hat die Ueberzeugung, dass dieselbe sich eben so gut auf die sogenannten organischen Verbindungen anwenden lässt. Mögen nun — sagt der Verf. am Schlusse — seine Vorschläge beifällig aufgenommen werden oder nicht, einen Nutzen werden sie sicher stiften: sie werden Veranlassung geben, die Wissenschaft einmal von einer anderen Seite zu betrachten, wodurch manches Dunkel gelichtet, manche Lücke gefüllt wird.

II. Gruppe.

Chemische Fabrikindustrie.

(Schwefel, schweflige Säure, Schwefelsäure, Schwefelkohlenstoff; Sodafabrikation; Chlor, Chlorkalk und Salzsäure; Jod und Brom; Phosphor; Sauerstoff etc. etc.)

Schwefel.

W. Weldon[1]) (in London) liess sich (für England) die Abscheidung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff patentiren. Man lässt den Schwefelwasserstoff auf in Wasser suspendirtes Eisen- und Manganoxyd einwirken. Es bildet sich freier Schwefel und Oxydul-Oxyd. Die Mischung wird mit Luft und dann wieder mit Schwefelwasserstoff behandelt u. s. f., bis der Schwefel sich der Art angesammelt hat, dass er mit Vortheil abgesondert werden kann. Die Quellen des Schwefelwasserstoffs sind die Sodarückstände, die man mit Kohlensäure oder Wasserdämpfen behandelt, oder Schwefelkalium oder Schwefelnatrium, wodurch neben Schwefelwasserstoff Potasche und Soda entstehen.

Yardley[2]) bespricht die Methoden der Bestimmung des Schwefels in den Pyriten[3]).

Die Notiz von L. Mond[4]) über die Regeneration des Schwefels aus den Sodarückständen, hat Theophil Engelbach[5]) (in Bonn; seitdem gestorben) zu einer Entgegnung veranlasst, aus der hervorgeht, dass Engelbach in seinem (das Angriffsobject bildenden) Auszug aus Scheurer-Kestner's Abhandlung über die Schwefelgewinnung aus den Sodarückständen, die in dieser Abhandlung angeführten Thatsachen, so

---

1) W. Weldon, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 301 u. 340; Dingl. Journ. CCV p. 74; Polyt. Centralbl. 1872 p. 615.
2) Yardley, Chemic. News 1872 No. 653 p. 257.
3) Jahresbericht 1861 p. 148; 1869 p. 168; 1870 p. 163.
4) Jahresbericht 1871 p. 275.
5) Theophil Engelbach, Dingl. Journ. CCIII p. 473—479.

weit sie sich auf die Grundlage des Regenerationsverfahrens beziehen, genau und zwar in demselben innern Zusammenhang, wie sie der Verf. gab, ohne Entstellung, ohne irgend einen Zusatz und sich möglichst an den Wortlaut des Originales anschliessend, wiedergegeben hat und dass daher die dem entgegenstehende Behauptung L. Mond's (siehe Jahresbericht 1871 p. 276) der Begründung entbehre.

Buquet[1]) giebt eine ausführliche Schilderung des Verfahrens der Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen.

C. Stahlschmidt[2]) (in Aachen) lieferte werthvolle Beiträge zur Frage der Regeneration des Schwefels aus den Sodarückständen. Bekanntlich werden die Sodarückstände im Grossen nach zwei Hauptverfahren auf Schwefel verarbeitet, welche jedoch im Princip nicht wesentlich von einander abweichen. Das erste Verfahren ist das von Guckelberger und L. Mond[3]) eingeführte, das zweite wurde von M. Schaffner[4]) zuerst angewendet. Beide Methoden findet man den Verhältnissen angepasst nicht selten combinirt; man hat auch hier geprüft und das Beste gewählt und behalten. Bevor der Verf. daher auf die Untersuchung der Schwefellauge eingeht, bespricht er die Art und Weise der Gewinnung der von dem Verfasser in Arbeit genommenen Lauge und daraus die Darstellung des Schwefels, wobei er vorausschickt, dass das beschriebene Verfahren auf der chemischen Fabrik Rhenania in Stolberg (bei Aachen) in Anwendung ist, von welcher Fabrik er auch die Lauge erhalten hat. Die Sodarückstände werden aus den Auslaugekästen direct in die Oxydationskästen gebracht, von denen je vier Stück zu einem System verbunden sind, im Uebrigen aber ganz die Einrichtung der Sodaauslaugekästen besitzen. Die Grösse der Kästen bei den einzelnen Systemen variirt, einige sind 4 Fuss breit und 8 Fuss lang, andere haben dem entsprechend die Dimensionen 8 : 8 und 8 : 16 Fuss. Die Kästen sind mit einem doppelten Siebboden versehen und steht der Raum zwischen beiden durch ein, mit einem Register zur Regulirung der Luftmenge versehenes Rohr mit der Hauptwindleitung in Verbindung. — Nachdem die Kästen mit den Sodarückständen angefüllt sind, werden letztere 12—16 Stunden lang durch Einpressen von Luft, welche durch einen Ventilator geliefert wird, und deren Druck 4 Millimet. Wassersäule entspricht, oxydirt, hierauf mit früher erhaltener schwacher Lauge ausgelaugt und von Neuem die Oxydation während einer gleich langen Zeit mit jedesmaligem daraufolgenden Auslaugen, 5—6mal wiederholt. Zuletzt erhält der Kasten zur vollständigen Erschöpfung reines Wasser, worauf er entleert und mit frischen Rückständen beschickt wird. Die auf diese Weise systematisch als Auslaugeflüssigkeit benutzte und dadurch auf 10—12° Baumé verstärkte Schwefellauge wird in einem Gefässe gesammelt und aus diesem in Klärpfannen ab-

1) Buquet, Bullet. de la soc. d'encouragement 1871 p. 80—90; Chemic. News 1872 No. 620 p. 182.

2) C. Stahlschmidt, Dingl. Journ. CCV p. 229—247; Polyt. Centralbl. 1872 p. 1279; Chemic. News 1873 Nr. 669 p. 145, 689 p. 64.

3) Jahresbericht 1867 p. 159; 1868 p. 174, 177; 1870 p. 164; 1871 p. 276.

4) *Jahresbericht* 1868 p. 185.

en, aus welchen sie dann schliesslich nach dem Zersetzungsapparat ge- — Letzterer ist ein geräumiger runder, mit Blei ausgefütterter höl- Bottich, mit luftdicht verschlossenem Deckel versehen, in welchem sich eites Ableitungsrohr für die sich entwickelnden Gase und eine Stopf- e zur Aufnahme der Achse eines Rührwerkes befindet. Das Ableitungs- teht durch einen Canal mit dem Fabrikschornstein in Verbindung. Auf inen Seite des Bottichs befinden sich, ungefähr einen Fuss vom Deckel nt, die Einflussröhren für Lauge und Salzsäure, auf der entgegen- ten Seite ein zweizölliges Rohr zum Ablassen des in der zersetzten suspendirten Schwefels. Letzteres Rohr ist vom Boden des Bottichs in Entfernung angebracht, welche $^1/_3$ der ganzen Bottichhöhe beträgt. — urch den Deckel eingeführtes Dampfrohr gestattet durch directe Dampf- ömung den Inhalt des Bottichs auf circa 60° C. zu erwärmen. In iedener Höhe des Bottichs sind kleine Probirhähne angebracht, um nd der Zersetzung durch Probenehmen den richtigen Zusatz von Salz- constatiren zu können. Schwefellauge und Salzsäure von 20° Baumé n in dem Verhältniss von 8 : 1 bis 7 : 1 in kleinen Portionen abwech- und zwar zuerst die Lauge, darauf die Säure in den Fällungsbottich cht. Eine jede einzelne Beschickung von Säure und Lauge giebt un- r eine 3 Centimeter hohe Schicht in dem Apparate. Die abwechselnde ickung von Lauge und Säure wird, während das Rührwerk in Gang ge- ist, bis zur Füllung des Apparates fortgesetzt; alsdann wird die ung auf 60° C. erwärmt, eine Zeitlang noch durchgerührt und schliess- och mit soviel Säure versetzt, dass eine Probe deutlich nach schwef- Säure riecht. Hierzu genügt meistens eine kleine Quantität Säure. — geübten Arbeiter wird es leicht, den Punkt der vollständigen Fällung r Farbe und dem Geruche einer gezogenen Probe zu erkennen. Nach- uf diese Weise die Bedingungen erfüllt sind, wird die zersetzte Lauge das Ablassrohr, und zwar wegen der Lage des letzteren, bis auf $^1/_3$ anzen Bottichhöhe in die Absetzkästen abgelassen. Der in dem Bottich kbleibende, schweflige Säure enthaltende Theil der Lauge soll bei einem Zusatz von Lauge das Auftreten von Schwefelwasserstoffgas hindern. chwefel sinkt in dem Absetzkasten fast vollständig und rasch zu Boden, nd die Chlorcalciumlauge, nachdem der erste Kasten gefüllt ist, in zweiten tiefer stehenden und von diesem in einen gleich hoch stehenden n Kasten fliesst, in welchen beiden letzten Kästen sich der Schwefel ändig absetzt. Die Chlorcalciumlauge gelangt durch eine Rinne als lose Flüssigkeit in einen Abflussgraben. — Aus dem Absetzkasten wird chwefel in einen trichterförmigen Wagen gehoben und aus diesem direct n bekannten Schaffner'schen Raffinirapparat gestürzt.

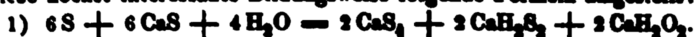
Ueber die Zusammensetzung der Schwefellaugen resp. der in denselben ltenen Verbindungen gehen die Ansichten der einzelnen Chemiker, e sich mit der Untersuchung derselben beschäftigt haben, nicht un- tlich auseinander. Besonders ist dieses in Betreff der höheren Schwef- stufe des Calciums der Fall, welche als in der Lauge existirend ange- en wird; nicht minder abweichend sind die verschiedenen Erklärungen,

nach welchen sich die Verbindungen in den Rückständen bei der Oxydation oder während des Auslaugens derselben bilden. — Nach W. Hoffmann zerlegt sich das in den Rückständen angenommene Einfach-Schwefelcalcium in Aetzkalk und Zweifach-Schwefelcalcium, welches erstere nachher durch die Kohlensäure der Luft in kohlensauren Kalk übergeht, das letztere aber durch Oxydation sich in unterschwefligsauren Kalk verwandelt. — Letzterer soll dann durch die bei der Oxydation eintretende Temperaturerhöhung sofort in Schwefel und in schwefligsauren Kalk gespalten, und dieser durch weitere Oxydation in schwefelsaurem Kalk verwandelt werden. Der frei gewordene Schwefel soll einen anderen Theil Zweifach-Schwefelcalcium in höhere Polysulfurete und zwar in CaS_3 und CaS_4 überführen. C. Méne, welcher seiner Zeit das Mond'sche Verfahren beschrieben hat, nimmt den Verlauf der Oxydation der Rückstände so an, dass sich auf 1 Molecul unterschwefligsauren Kalk 2 Molecule Einfach-Schwefelcalcium bilden, eine Ansicht, die auch von Mond selbst vertreten wird. Nach L. Mond bilden sich zuerst Calciumsulfhydrat und Zweifach-Schwefelcalcium, welche sich beide später zu unterschwefligsaurem Kalk oxydiren. Ein Theil desselben zersetzt sich wieder zu Calciumsulfhydrat und schwefligsaurem Kalk, welcher letztere als unlöslicher Körper Verlust an Schwefel verursacht. — Die gewonnene Lauge enthält nach Mond stets unterschwefligsauren Kalk, Calciumsulfhydrat und Calciumpolysulfuret von der Formel CaS_2. Interessant ist die von L. Mond zuerst ausgesprochene und auf Versuche gestützte Ansicht, dass beim Zersetzen der Laugen durch Salzsäure der unterschwefligsaure Kalk nicht in schwefligsauren Kalk und Schwefel zerfällt, $CaS_2O_3 = CaSO_3 + S$, sondern

de aufweisen, d. h. die einzelnen durch den Oxydationsprocess gebildeten
indungen können in wechselnden Verhältnissen in den Schwefellaugen
inden sein. Der Grund der Verschiedenheit in der Zusammensetzung
Laugen liegt in der Zeitdauer der Oxydation, der dabei vorhandenen
peratur und theilweise auch wohl in dem verschiedenen Feuchtigkeits-
lt der Rückstände. — Allseitig ist man nun der Ansicht, dass sich in
Schwefellauge die Verbindungen des Natrons und des Kalkes mit der
schwefligen Säure vorfinden, ebenso die Sulfhydrate dieser beiden Me-
Ueber die Verbindungen der schwefligen Säure mit den beiden ge-
ten Metalloxyden sind die Angaben ungenau, es wird nur erwähnt, dass
schwefligsaure Kalk unlöslich sei und zu Verlust an Schwefel bei der
tzung Veranlassung gebe. — Ganz widersprechend sind nach dem An-
irten die Angaben über die Polysulfurete der beiden Metalle, indem
je nachdem es gerade für die Erklärung irgend eines Processes passt,
nmt, es sei ausser Calciumsulfhydrat noch Zweifach-, Dreifach-, Vier-
oder Fünffach-Schwefelcalcium in der Lauge vorhanden. Ein Mehrfach-
efelnatrium ist, wie der Verf. sagt, nie erwähnt worden, obgleich es
wahrscheinlich ist, dass ein solches, je nach der Bereitung der Lauge,
det werden kann. Seltsamer Weise sind nun hinsichtlich der Verbindung
Calciums mit dem Schwefel die Arbeiten von Emil Schöne[1]) nicht
ksichtigt worden, aus denen unzweideutig hervorgeht, dass die lang-
gen Ansichten über die Calciumsulfurete als irrige aufgefasst werden
en. Aus den Versuchen von Vauquelin, welche schon 1817 ange-
wurden, geht hervor, dass auf trockenem Wege keine Calciumpoly-
rete zu erhalten sind. Von Buchner 1816 und von Herschel 1820
en auf nassem Wege krystallisirte Verbindungen des Calciums und
efels erhalten, welche indessen, was ihre Zusammensetzung anbelangt,
us Calciumoxyd, Schwefelwasserstoff und Wasser bestehend angesehen
en. Später, im Jahre 1842, erhielt Heinrich Rose auf andere
e wie Buchner und Herschel Krystalle, die jedoch den von Letz-
dargestellten in äusseren Ansehen ähnlich waren und von Rose ana-
die Formel CaS_5, $5CaO + 20H_2O$ erhielten. Die Verbindung enthielt
ach das von Berzelius nachgewiesene CaS_5, welches sich beim
gen des CaS mit Schwefel in Lösung bildet. E. Schöne, welcher
n Gegenstand zu einer umfassenden Untersuchung benutzte, fand, dass
ngen von Calciumpolysulfureten beim Abdampfen niemals reine Poly-
rete krystallinisch ausscheiden oder nachher im festen und reinen Zu-
e zurücklassen; sie zersetzen sich vielmehr mit Wasser unter Entwicke-
von Schwefelwasserstoff und unter Abscheidung einer festen Masse,
e aus Kalkhydrat und Schwefel besteht. Um nun festzustellen, welche
en Schwefelcalcium-Verbindungen in Lösung existenzfähig sind, wurde
ch-Schwefelcalcium aus reinem kohlensauren Kalk, Schwefelkohlenstoff
Kohlensäure bei höherer Temperatur dargestellt, mit verschiedenen

1) Emil Schöne (1862), Poggend. Annal. CXVII p. 58; Journ. für pract.
ie LXXXVII p. 94.

Mengen von Schwefel und Wasser gekocht. Aus den Versuchen ergab sich, dass das Calcium mit weniger als vier Molecülen Schwefel in Lösung nicht existiren kann, und dass, wenn weniger als drei Molecüle Schwefel auf 1 Molecül CaS mit Wasser in Berührung gebracht wurden, nur so viel Schwefelcalcium in Lösung ging als zur Bildung von CaS_4 nothwendig war, dass der andere übrig bleibende Theil CaS sich indifferent gegen den Schwefel verhielt und sich mit dem Wasser nach der von H. Rose angegebenen Weise in Kalkhydrat und Calciumsulfhydrat zersetzte, welcher erstere theilweise, letztere aber ganz mit dem Tetrasulfuret in Lösung ging. Schöne hat für diese höchst interessante Bildungsweise folgende Formeln aufgestellt:


1) $6S + 6CaS + 4H_2O = 2CaS_4 + 2CaH_2S_2 + 2CaH_2O_2$.


2) $12S + 6CaS + 2H_2O = 4CaS_4 + CaH_2S_2 + CaH_2O_2$.


3) $18S + 6CaS + 6CaS_4$.

Bei den Versuchen 1) und 2) konnte durch Mangansulfatlösung das Calciumsulfhydrat nachgewiesen werden, in der Lösung 3) fanden sich jedoch nur Spuren dieser Verbindung. Das bei diesen Versuchen gebildete CaS_4 kann noch ein Molecul S auflösen, in der Wärme sogar noch mehr, und es correspondirt somit vollständig mit den gleichnamigen Schwefelverbindungen des Strontiums und Baryums. — Wie diese letzteren Verbindungen besitzt das CaS_4, jedoch in weit höherem Maasse, die Eigenschaft, mit dem Kalk zusammen zu krystallisiren und jene Verbindungen zu bilden, die zuerst von Herschel und Buchner und später von H. Rose untersucht worden sind. Schöne erhielt die Herschel'sche Verbindung, indem er reinen ge-

[redacted]

Calciums als CaS_4 und CaS_5 anzunehmen, und zwar aus den von E. Schöne experimentell bewiesenen Gründen, nach welchen niedrige Polysulfurete in Lösung nicht existenzfähig sind. — Die grosse Neigung des CaS_4, mit dem CaO und Wasser sich zu krystallisirten Verbindungen zu vereinigen, lässt es voraussehen, dass auch in den hier zur Sprache kommenden Schwefellaugen diese Verbindungen vertreten sein müssen und zwar in erster Linie die Verbindung $4CaO, CaS_4 + 18H_2O$, weil dieselbe unter den bei der Darstellung der Laugen beobachteten Vorsichtsmassregeln, d. h. bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur sich vorzugsweise bilden kann. Da, wie Verf. weiter unten zeigen wird, die unterschweflige Säure sowohl als auch ein Theil der Sulfhydratverbindung in der Lauge als Natriumverbindungen vorhanden sind, so wäre es nicht unmöglich, dass auch unter Umständen die Verbindung $3CaO, CaS_4 + 12H_2O$ gebildet werden könnte, vorausgesetzt, dass die Ansicht richtig ist, zu der Bildung der beiden Verbindungen sei die Gegenwart des Calciumsulfhydrats resp. des unterschwefligsauren Kalkes erforderlich. — In diesem Falle möchte der Verf. jedoch diese Ansicht dahin vervollständigen, dass die Bildung der beiden Salze überhaupt von der Gegenwart eines Sulfhydrats oder eines unterschwefligsauren Salzes abhängig ist.

Nach M. Schaffner ist der Natriumgehalt der Sodarückstände so gross, dass er 4—5 Proc. schwefelsaurem Natron entspricht; durch den Oxydationsprocess soll derselbe fast ganz gelöst erhalten werden, woraus hervorgeht, dass bei der Untersuchung der Laugen die Natriumverbindungen wohl zu berücksichtigen sind.

Der Verf. wendet sich nun zu der speciellen Untersuchung der Eingangs erwähnten Lauge und will hier erwähnen, dass er zu derselben hingeführt wurde durch die Bildung von 3—5 Zoll langen, prachtvollen orangerothen, glänzenden spiessigen Krystallen, welche sich in der Lauge beim Stehen derselben während mehrerer Monate unter Luftabschluss gebildet hatten und die sich bei der Analyse als die Verbindung $4CaO, CaS_4 + 18H_2O$ ergaben. Von der Lauge getrennt, zersetzten sich die Krystalle in noch feuchtem Zustande, indem sie immer heller und zuletzt ganz weiss wurden. Mit Wasser längere Zeit hingestellt oder mit demselben erwärmt, trat vollständige Zersetzung ein, unter Bildung von Kalkhydrat und Schwefel und unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Eine Schwefel- und Calciumbestimmung des feuchten Salzes, um die relativen Mengen beider Elemente festzustellen, ergab 15,7 Proc. Schwefel auf 23,64 Calcium; die Formel $4CaO, CaS_4 + 18H_2O$ verlangt das Verhältniss 15,13 Schwefel auf 23,64 Calcium. Das zwischen Fliesspapier getrocknete Salz, bei 100° C. getrocknet, ergab 35,21 Proc. Verlust. Nach E. Schöne verliert dasselbe unter diesen Verhältnissen beiläufig Dreiviertel des ganzen Wassergehaltes und etwa die Hälfte des durch Säuren aus demselben entwickelten Schwefelwasserstoffes. Es würde demnach der Verlust sich auf 36,2 Proc. belaufen, eine Zahl, welche in diesem Falle genügend mit der gefundenen harmonirt. 0,4955 Grm. des Salzes wurden mit Königswasser oxydirt, der nicht oxydirte Schwefel abfiltrirt, in dem Filtrat zuerst durch Ammoniak und oxalsaures Ammoniak der

[redacted]

Kalk gefällt und darauf die gelöste Schwefelsäure durch Chlorbaryum bestimmt. Es wurden erhalten 0,347 Grm. $CaCO_3$ und in Summa 0,0842 Schwefel. 0,311 Grm. wurden mit Kupferoxyd und Bleisuperoxyd wie bei der Elementaranalyse im Luftstrom schwach erhitzt und gaben 0,138 Grm. Wasser.

	Gefunden	nach E. Schöne im Mittel	berechnet
Ca	28,01	28,47	27,93
S	17,00	16,99	17,88
H_2O	44,34	45,27	45,25.

Im getrockneten Zustande sind die Krystalle viel beständiger als im feuchten Zustande, jedoch hauchen sie selbst über Schwefelsäure aufbewahrt fortwährend Schwefelwasserstoff aus und verlieren bald ihr glänzendes Aussehen unter Annahme einer dunkleren Farbe. Krystalle dieser Art enthielten 29,49 Proc. Ca auf 19,68 Proc. S. Versetzt man die klare Schwefellauge mit absolutem Alkohol, so entstehen fast augenblicklich in derselben schillernde Blättchen und Nadeln von gelber Farbe, welche sich bei mehrstündigem Stehen zu dünnen Täfelchen vergrössern. Gegen Reagentien verhalten sie sich wie die grossen Oxytetrasulfuretkrystalle und haben auch dieselbe Zusammensetzung.

0,6367 Grm. gaben 0,109 S und 0,176 Ca.
0,226 „ „ 0,100 H_2O.

Es ergiebt dieses 17,10 Proc. S, 27,6 Proc. Ca und 44,2 Proc. H_2O.

Schöne hat sich zur Schwefelbestimmung in den Krystallen der Chloranalyse bedient, indem er die mit Wasser versetzten Krystalle durch

[redacted]

sein müsste. Die directe Bestimmung ergab denn auch 12 Proc. S, während die Formel für die drei Molecülen S 13,4 Proc. S verlangt.

Versucht man die Lauge über Schwefelsäure zu concentriren, so zersetzt sich dieselbe unter Entfärbung und unter Abscheidung von Schwefel. In der Flüssigkeit befinden sich die Salze der unterschwefligen Säure und der Schwefelsäure. Wird die gelbe Lauge in einem Kolben eingekocht, so färbt sie sich hellbraun; es entsteht ein beträchtlicher Niederschlag, hauptsächlich aus schwefligsaurem Kalk bestehend, vermengt noch mit Kalkhydrat und schwefelsaurem Kalk. Beim Erkalten nimmt die Flüssigkeit die ursprüngliche Farbe wieder an und verhält sich ganz so wie die ungekochte Lauge. Mit Alkohol erhält man sofort die bekannten goldgelben Blättchen und Nadeln; nach längerem Stehen scheiden sich dieselben in solcher Menge aus, dass die Flüssigkeit einem Brei gleicht. — Während nun die aus der normalen Lauge sich abscheidenden Krystalle in derselben unveränderlich sind, zersetzen sich bei nicht vollständigem Abschluss der Luft nach wochenlangem Stehen die Krystalle in der concentrirten Lauge, ohne dass letztere selbst entfärbt wird. Wird die mit Alkohol versetzte und dadurch bis zu einem gewissen Grade von dem Oxytetrasulfuret befreite Lauge von Neuem mit absolutem Alkohol so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht, so erhält man im Anfange ein gelbgefärbtes Präcipitat, welches aber nachher vollständig weiss erhalten wird. Dasselbe ist unlöslich in Wasser und kann durch Waschen leicht rein erhalten werden; in Salzsäure löst sich dasselbe vollständig klar unter Entwickelung von schwefliger Säure auf, und es gab bei der Analyse Zahlen, die es ausser Zweifel stellten, dass die Verbindung schwefligsaurer Kalk sei. Sie gab nämlich getrocknet 42,33 Proc. Kalk; der schwefligsaure Kalk $CaSO_3 + \frac{1}{2}$ aq verlangt 43,4 Proc. Kalk. — In den letzten Antheilen des Niederschlags, besonders dann wenn ein grosser Ueberschuss von Alkohol zugesetzt wird, findet sich unterschwefligsaurer Kalk, welcher sich aus dem Natronsalze durch Umsetzung gebildet hat. Eigenthümlicherweise löst sich der einmal gefällte schwefligsaure Kalk, selbst wenn er grossen Mengen frischer Lauge zugesetzt wird, bei wochenlanger Einwirkung nicht wieder auf. Es ist nicht unmöglich, dass diese Eigenthümlichkeit dadurch ihre Erklärung findet, dass der schwefligsaure Kalk nicht frei, sondern in chemischer Verbindung mit einer anderen Schwefelverbindung in der Lauge existirt, die durch Aenderung des Lösungsmittels zersetzt wird. Dass solche Verbindungen des schwefligsauren Kalkes existiren, hat Kuhlmann bewiesen, welcher die Verbindung $CaSO_3 + 2CaS + 6$ aq. in der Form von schönen gelben Krystallen in alten Haufen von Sodarückständen beobachtet hat.

Bleibt die mit Alkohol gefällte Lauge mehrere Monate in einer erschlossenen Flasche stehen, so scheiden sich schöne und deutlich ausgebildete Krystalle von unterschwefligsaurem Natron in nicht unbedeutender Menge aus. Andere Säuren des Schwefels, als schweflige Säure, unterschweflige Säure und Schwefelsäure, waren in der Lauge nicht vorhanden, wenigstens gab die Lauge, welche man mit Kohlensäure so lange behandelt hatte bis aller Schwefelwasserstoff verjagt war, keine einzige der seiner Zeit von

Kessler angegebenen Reactionen auf Tetrathionsäure oder Pentathionsäure. Die für die Trithionsäure sprechenden Reactionen, welche hierbei erhalten wurden, galten für die unterschweflige Säure, welche sich der Trithionsäure gleich verhält; es geht dies besonders daraus hervor, dass die mit Salzsäure vollständig zersetzte Lauge nur Spuren von Schwefelsäure enthält, welche letztere in diesem Falle als Zersetzungsproduct der Trithionsäure in grösserer Menge hätte vorhanden sein müssen.

Leitet man in die Schwefellauge so lange Kohlensäure, als noch Zersetzung eintritt und bis aller Schwefelwasserstoff ausgetrieben ist, und erhitzt nachher kurze Zeit zum Kochen, um den in der freien Kohlensäure gelösten kohlensauren Kalk zu präcipitiren, so erhält man nach dem Filtriren einen gelblichen Niederschlag und ein farbloses Filtrat. Der erstere besteht aus reinem kohlensauren Kalk und Schwefel, das letztere enthält wenig kohlensaures Natron und grössere Mengen von unterschwefligsaurem Natron, welches beim Abdampfen krystallisirt und vollständig kalkfrei erhalten wird. Bei diesem Processe werden die Schwefelverbindungen des Natriums in der Lauge in kohlensaures Natron verwandelt, welches wiederum den in unterschwefligsauren Kalk umgewandelten schwefligsauren Kalk zersetzt unter Abscheidung von kohlensaurem Kalk. Der Ueberschuss des kohlensauren Natrons verbleibt in der Lauge.

Macht man dasselbe Experiment mit der durch einen Ueberschuss von Alkohol von den Kalksalzen befreiten Lauge, so erhält man als Niederschlag ebenfalls nur reinen kohlensauren Kalk und Schwefel; das Filtrat bleibt durch aufgelösten Schwefel gelb gefärbt und wird beim Erwärmen olivengrün; mit Wasser versetzt wird es unter Schwefelabscheidung farblos und liefert abgedampft wie vorhin Krystalle von kohlensaurem Natron und unterschwefligsaurem Natron, welche ebenfalls frei von Kalk sind. In diesem Falle ist jedoch, wie Bestimmungen ergaben, das Quantum des kohlensauren Natrons beträchtlich grösser, denn der schwefligsaure Kalk ist durch den Alkohol abgeschieden und wird daher nicht wie im ersteren Falle durch das gebildete kohlensaure Natron zersetzt, welches dem entsprechend in grösserer Menge auftritt.

Wurde die Lauge mit Schwefelkohlenstoff geschüttelt und letzterer in einer Schale verdampft, so blieb eine beträchtliche Menge von reinem Schwefel zurück, ein Beweis, dass in der Lauge freier Schwefel gelöst enthalten ist, und zwar gelöst durch die Polysulfurete des Calciums.

Dass die Lauge noch im Stande ist, weitere Mengen von Schwefel aufzulösen, geht aus dem Umstande hervor, dass der durch wenige Tropfen Säure zuerst gefällte Schwefel sich beim Schütteln wieder auflöst.

Wurde ferner die Lauge mit Manganoxydullösung versetzt, so entwickelte sich Schwefelwasserstoff, ein Beweis, dass in derselben Sulfhydrate vorhanden sind, und zwar hier das Natrium- und Calciumsulfhydrat. Aus weiteren analytischen Versuchen darf angenommen werden, dass ausser den direct nachgewiesenen Verbindungen sich noch Fünffach-Schwefelcalcium in der Lauge befindet. Es sind demgemäss in der Lauge vorhanden: CaS_5; $4\,CaO, CaS_4 + 18\,aq$; $CaSO_4$; $CaSO_3$; $Na_2S_2O_3$; $NaHS$; CaH_2S_2 und S.

Um die Mengenverhältnisse der einzelnen Verbindungen festzustellen, n auf weiter unten beschriebene Weise nachfolgende Bestimmungen führt. Es wurden die schweflige Säure, unterschweflige Säure und efelsäure und der Schwefelwasserstoff des Sulfhydrats, ferner sämmt- Natrium und Calcium und die Gesammtmenge des Schwefels, und sslich der Schwefel und das Calcium bestimmt, welche durch Kohlen- abgeschieden wurden. — Aus den erhaltenen Daten konnten die Ver- ngen festgestellt und berechnet werden.

Was die Bestimmung der schwefligen Säure, der unter- efligen Säure und der Schwefelsäure betrifft, so wird ge- lich in der Praxis die schweflige und unterschweflige Säure zusammen nmt, indem man die Lauge mit einer neutralen Zinkvitriol- oder Zink- dlösung versetzt, das gebildete Schwefelzink nebst Schwefel abfiltrirt, ischt und in dem Filtrat die Säuren durch eine titrirte Jodlösung be- nt. Diese Methode hat jedoch ihre Nachtheile, denn erstens lässt sich chleimige Schwefelzink schwer auswaschen und zweitens wird der Gehalt iuren zu hoch gefunden, wenn ohne Weiteres filtrirt und nicht vorher gelöste Schwefelwasserstoff durch Erwärmen verjagt wird. Analytisch ter und bequemer wird die Methode, wenn statt des Zinksalzes neutrales ganchlorür angewendet wird, weil das entstandene Schwefelmangan ter und vollständiger ausgewaschen werden kann. Am zweckmässigsten tzt man die Lauge durch Kohlensäure, welche bis zum Verjagen des efelwasserstoffes durchgeleitet wird; es scheidet sich dann blos kohlen- r Kalk und Schwefel aus, von denen die Flüssigkeit ausserordentlich t abfiltrirt werden kann. Das Filtrat wird dann erhitzt, um den in der n Kohlensäure gelösten kohlensauren Kalk zu präcipitiren, und dann ohne eres mit Jodlösung titrirt. -- Versuche haben bestätigt, dass auf diese e ganz genau dasselbe Resultat, als wie mit Zink oder Mangansalzlösung ten wird. — In allen diesen Fällen geht das schwefligsaure Salz durch frei werdenden Schwefelwasserstoff in unterschwefligsaures Salz über, so also die verbrauchte Jodlösung für diese Säure in Rechnung gebracht en muss.

25 Kubikcentimenter Lauge gebrauchten im Durchschnitt 76,4 Kubik- meter Normaljodlösung. Es wurden nun 25 K.-C. Lauge mit absolutem hol ausgefällt, der entstandene Niederschlag abfiltrirt und zuerst mit hol und nachdem mit Wasser gewaschen, um das mitgefällte unter- efligsaure Natron und das gleiche durch Umsetzung entstandene Kalksalz er in Lösung zu bringen. Der auf dem Filter zurückbleibende schweflig- Kalk wurde sammt Filter in ein Becherglas gebracht und mit Jodlösung t. — Gebraucht wurden 45,85 K.-C. Jodlösung, circa 0,0032 Gramm efliger Säure entsprechend. Bei der ersten Titrirung war die schweflige als unterschweflige Säure vorhanden, sie gebrauchte also nur die Hälfte Jodlösung, mithin = 22,9 K.-C. und es kamen somit auf Rechnung nterschwefligen Säure = 76,4 — 22,9 K.-C. = 53,5 K.-C., circa ,0096 unterschwefliger Säure. Demnach sind in 25 K.-C. Lauge ent- n:

45,85 . 0,0032 = 0,1467 schweflige Säure und
53,5 . 0,0096 = 0,5136 unterschweflige Säure.

0,1467 schweflige Säure entsprechen 0,275 schwefligsaurem Kalk mit 0,0733 Schwefel und 0,0917 Calcium.

0,5136 unterschweflige Säure geben 0,8453 unterschwefligsaures Natron mit 0,3424 Schwefel und 0,2461 Natrium.

25 K.-C. Lauge gaben 0,057 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,0333 schwefelsaurem Kalk mit 0,008 Schwefel und 0,01 Calcium.

α) *Bestimmung des Gesammtkalkgehaltes.* — 25 K.-C. Lauge wurden mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt und darauf der Kalk durch oxalsaures Ammoniak gefällt. Nach weiteren bekannten Operationen wurden 1,247 Gramm kohlensaurer Kalk erhalten, entsprechend 0,499 Grm. Calcium.

β) *Bestimmung des Gesammtnatrons.* — 25 Kubikcentimeter Lauge wurden mit Salzsäure zersetzt und solange gekocht, bis der abgeschiedene Schwefel sich zusammengeballt hatte, dann wurde filtrirt, der Kalk durch oxalsaures Ammoniak und Ammoniak gefällt, und im Filtrat das Natrium als Chlornatrium bestimmt. Es resultirten 1,032 Grm. Chlornatrium, entsprechend 0,405 Grm. Natrium.

γ) *Bestimmung des Gesammtschwefels* in 25 K. C. Lauge. — 5 K. C. Lauge wurden mit wenig Wasser und alsdann mit festem gepulvertem Kupferchlorid versetzt; hierauf wurde rauchende Salpetersäure zugefügt und erwärmt. Der ungelöst gebliebene Schwefel betrug 0,175 Grm.; in der Form von schwefelsaurem Baryt wurden 0,0756 Grm. Schwefel, in Summa also 0,2506 Grm. Schwefel bestimmt. In 25 K. C. Lauge sind mithin enthalten 1,253 Grm. Schwefel.

δ) *Bestimmung des Sulfhydrates.* — Der aus dem Sulfhydrat in der Lauge durch Jodlösung freigemachte Schwefelwasserstoff wurde nach dem Mond'schen Verfahren mit einer bekannten Kalilösung bestimmt. — Es bedurften 25 K. C. Lauge 43,75 K.-C. Kalilösung, circa 0,00321 Schwefelwasserstoff entsprechend. Für das freigewordene Molecül Schwefelwasserstoff betrug dieses 0,14 Schwefelwasserstoff und für den Gesammtschwefel der Sulfhydrate also 0,263 Schwefel. Zieht man nun von den 0,405 Natrium das in dem unterschwefligsauren Natron enthaltene Natrium = 0,2461 ab, so bleiben noch 0,1589 Natrium als Natriumsulfhydrat übrig; dasselbe beträgt 0,3869 Grm. mit 0,1174 Grm. Schwefelwasserstoff. Diese Menge von den oben gefundenen 0,14 Grm. subtrahirt, bleiben noch 0,0226 Grm. Schwefelwasserstoff für Calciumsulfhydrat übrig. Sie geben 0,0704 Grm. Calciumsulfhydrat mit 0,0266 Grm. Calcium.

ε) *Bestimmung der Polysulfurete.* — Subtrahirt man von der ganzen Schwefelmenge = 1,253 Grm. den Schwefel der schwefligen und unterschwefligen Säure und der Schwefelsäure, sowie den der Sulfhydrate, im Ganzen 0,6867 Grm., so resultiren noch 0,5663 Grm. S; desgleichen bleiben, wenn man das Calcium des schwefligsauren und schwefelsauren Kalkes und des Calciumsulfhydrates von der Gesammtmenge des gefundenen Calciums also von 0,499 Grm. subtrahirt, noch 0,3707 Grm. Calcium übrig. Vorstehende 0,5663 Schwefel sind nun mit den 0,3707 Calcium zu Polysulfurete verbunden.

Oben hat der Verf. bereits bemerkt, dass der Lauge durch Schwefelkohlenstoff Schwefel entzogen werden konnte. Diese Beobachtung sowohl als auch diejenige dass bei der Oxydation der Sodarückstände an der Luft, sich in den Haufen derselben Schwefel in Krystallen ausscheidet, beweist dass ausser dem in der Lauge befindlichen Tetrasulfuret auch noch das Pentasulfuret in derselben vorkommen muss und ebenso freier Schwefel. Die beiden für Calcium und Schwefel resultirenden Zahlen ergeben auf 1 Molecül Calcium 1,9 Molec. Schwefel, wodurch man versucht sein könnte die Verbindung CaS_2 in der Lauge anzunehmen. Die Gegenwart sehr grosser Mengen Tetrasulfurets, dann die durch Kohlensäure abscheidbare Menge Schwefels aus der Lauge, widersprechen aber dieser Auffassung vollständig,

gesehen davon dass ja Schöne die Nichtexistenz dieser Verbindungen in sung bewiesen hat. Sämmtliches Calcium als $4 CaO, CaS_4 + 18$ aq. anzuhmen, ist wohl nicht thunlich, da in diesem Falle eine zu grosse Menge, mlich $^1/_4$ des Gesammtschwefels als freier gelöster Schwefel vorhanden n müsste. Versucht man Calcium und Schwefel zu Tetra- und Pentasulfuret einigt auftreten zu lassen, so passt am besten das Verhältniss welches die rmel $CaS_5 + 4 CaO, CaS_4 + 18$ aq. repräsentirt. Nach dieser Aufsung kommen auf 5 Gewichtstheile Calcium 6 Gewichtstheile Schwefel d dem entsprechend auf 0,3707 Calcium 0,445 Schwefel. Der Rest des hwefels 0,5663—0,445 = 0,1213 Grm. ist dann als solcher gelöst vornden. Hiernach sind nun in 25 K.-C.-Lange vorhanden:

0,309 CaS_5 mit 0,0618 Calcium und 0,246 Schwefel
1,106($4 CaO, CaS_4$) + 18 aq. mit 0,309 Calcium und 0,198 Schwefel.

Wird die Lauge durch Kohlensäure zersetzt, so sind es nur diese beiden tzten Verbindungen welche unter Schwefelabscheidung zersetzt werden und ar liefert die erstere $^4/_5$ ihres Schwefels, während die zweite $^3/_4$ ihres hwefels abscheidet, im Ganzen also 0,246.0,8 + 0,198.0,75 = 0,3453 hwefel; dazu die 0,1213 Grm. freier Schwefel, giebt zusammen 0,4666 rm. — Der directe Versuch ergab 0,468 und 0,472, im Mittel also 0,470 rm. Schwefel, ein Quantum welches mit dem berechneten fast vollständig bereinstimmt Aus der Gesammtuntersuchung geht ferner hervor, dass rch Kohlensäure aller Kalk als kohlensaurer Kalk gefällt werden muss, enn das Natriumsulfhydrat, welches hierbei in kohlensaures Natron umgeandelt wird, ist in hinreichender Menge vorhanden, um den schwefligsauren alk vollständig zu fällen. In der That lieferte die durch Kohlensäure zertzte Lauge, nachdem sie gekocht und filtrirt worden war, keine Reaction ehr auf Kalk. Fasst man die erhaltenen Resultate zusammen, so ergiebt ch, dass in 25 Kubikcentimeter der untersuchten Lauge enthalten waren:

CaS_5	0,309	Grm.
$4 CaO, CaS_4 + 18 H_2O$	1,106	,,
$CaSO_4$	0,0333	,,
$CaSO_3$	0,275	,,
$Na_2S_2O_3$	0,8453	,,
CaH_2S_2	0,0704	,,
NaHS	0,3869	,,
S	0,1213	,,

Der Verf. studirte endlich auch das Verhalten der Schwefeluge zu schwefliger Säure. Bekanntlich wird nach dem M. chaffner'schen Verfahren die Lauge durch Salzsäure zersetzt und die bei er Zersetzung, nach der Schwefelwasserstoffentwickelung auftretende schwefge Säure in frische Lauge geleitet, wodurch die Sulfurete unter Abscheiung von Schwefel in unterschwefligsaure Salze übergeführt werden, welche ann wieder durch Salzsäure zersetzt zur Abscheidung von Schwefel und zur ntwickelung von schwefliger Säure Veranlassung geben. Der bei diesen rocessen in den Ausfällbottichen resultirende Schwefel enthält bedeutende lengen von schwefelsaurem Kalk, dessen Entstehung von M. Schaffner

auf Kosten der in der rohen Salzsäure enthaltenen Schwefelsäure gesetzt, von L. Mond jedoch, durch die Bildung von Trithionsäure erklärt wird, welche sich bei dem Zersetzungsprocess bildet und später bei höherer Temperatur in Schwefelsäure, schweflige Säure und Schwefel gespalten wird. Letztere Ansicht ist die allein richtige, denn die Bedingungen der Bildung der Trithionsäure sind unter den gegebenen Verhältnissen vorhanden. Natürlich wird der auf diesem Wege gebildete schwefelsaure Kalk noch vermehrt durch den aus der Schwefelsäure der rohen Salzsäure entstandenen schwefelsauren Kalk. Leitet man gewaschene schweflige Säure in die Schwefellauge, so wird dieselbe unter Entwickelung beträchtlicher Mengen von Schwefelwasserstoff und unter Entstehung eines gelben Niederschlages vollständig zersetzt, unter Temperaturerhöhung. In dem vorliegenden Falle wurde die Einwirkung der schwefligen Säure gerade solange fortgesetzt, bis Bleipapier nicht mehr geschwärzt wurde, die Flüssigkeit völlig neutral reagirte und demgemäss keinen Ueberschuss von schwefliger Säure enthielt. — Dieselbe enthielt in diesem Stadium unterschwefligsauren Kalk und unterschwefligsaures Natron, und zwar vollständig frei von schwefligsauren Salzen. — Der abfiltrirte gelbe Niederschlag war vollständig reiner Schwefel, frei von Kalkhydrat oder schwefligsaurem Kalk; er verbrannte auf Platinblech ohne einen Rückstand zu hinterlassen. — Die Zersetzung findet also nicht in der Weise statt, dass sich schwerlöslicher schwefligsaurer Kalk ausscheidet, sondern die schweflige Säure wirkt hier gerade, wie die Kohlensäure oder Salzsäure, sie zersetzt jede einzelne Verbindung und zwar unter Abscheidung von Schwefel und Schwefelwasserstoff, und geht indem sie sich mit den Basen verbindet durch den freiwerdenden Schwefelwasserstoff sofort in unterschweflige Säure über. — Dieser von M. Schaffner schon längst eingeschlagene Weg, eignet sich vorzüglich zur Gewinnung von unterschwefligsaurem Natron, indem die mit schwefliger Säure bis zum Neutralisationspunkt behandelte Lauge entweder mit Glaubersalz oder Sodalösung zersetzt wird, wodurch unter Abscheidung von schwefelsaurem oder kohlensaurem Kalk eine concentrirte Lösung von unterschwefligsaurem Natron erhalten wird, welche beim Abdampfen das Salz in fast reiner Form erhalten lässt.

Für Laugen, welche wie die hier untersuchte durch Einleiten von Kohlensäure vollständig vom Kalk befreit werden, kann auch dieser Weg zur Gewinnung von unterschwefligsaurem Natron benutzt werden; man erhält aber alsdann einen Theil des Natriums als kohlensaures Salz. Hierbei möchte jedoch die Gewinnung des Schwefels, der mit grossen Mengen kohlensauren Kalkes verunreinigt ist, mit Schwierigkeiten zu kämpfen haben. Leitet man in die mit schwefliger Säure neutralisirte und filtrirte Lauge weiter schweflige Säure ein, so findet keine Schwefelabscheidung statt, zum Beweise dass das entstandene unterschwefligsaure Kalksalz nicht weiter zerlegt wird; erwärmt man jedoch die Flüssigkeit auf dem Wasserbade, so entsteht sehr bald ein Niederschlag von schwefelsaurem Kalk und Schwefel. Um dieses Verhalten weiter aufzuklären, wurde eine Lösung von reinem unterschwefligsaurem Kalk erhitzt, wodurch nach den bisherigen Angaben das Salz in schwefligsauren Kalk und Schwefel gespalten werden soll. —

Man hat sich nun überzeugt, dass diese Zersetzung selbst nach längerem Kochen nur ganz untergeordnet eintritt, dass vielmehr unter bescheidener aber stetiger Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, das Salz unter Bildung von schwefelsaurem Kalk hauptsächlich nach der Formel $CaS_2O_3 + H_2O = CaSO_4 + SH_2$ zersetzt wird. Fügt man der Lösung des unterschwefligsauren Kalkes schweflige Säure hinzu und erhitzt das Ganze auf dem Wasserbade, so wird die Flüssigkeit gelb gefärbt und bei einiger Concentration entsteht plötzlich ein starker Niederschlag von schwefelsaurem Kalk, welcher der Menge nach mit dem ohne Zusatz von schwefliger Säure entstandenen nicht verglichen werden kann. Der Verf. war versucht anzunehmen, diese Zersetzung gehe aus dem Grunde so vor sich, weil die schweflige Säure den Process wie vorhin einleite; dieses ist jedoch nicht der Fall, denn wenn der unterschwefligsaure Kalk mit wenig schwefliger Säure versetzt wird, so scheidet sich wohl wenig Schwefel ab und die Flüssigkeit enthält Schwefelsäure, aber selbst nach längerem Erhitzen derselben auf dem Wasserbade, entsteht kein Niederschlag von schwefelsaurem Kalk; erst dann wenn schweflige Säure im Ueberschuss zugesetzt wird, entsteht gleich darauf die starke Ausscheidung von schwefelsaurem Kalk. — Bei Gegenwart von schwefliger Säure geht also die Zersetzung des unterschwefligsauren Kalkes in anderer Weise vor sich, als ohne diese, und zwar entsteht, da die Bedingungen zur Bildung von Trithionsäure gegeben sind, zuerst trithionsaurer Kalk, welcher sich dann beim Erhitzen in schwefelsauren Kalk, schweflige Säure und Schwefel zersetzt.

Wird der unterschwefligsaure Kalk mit wenig Salzsäure versetzt und erhitzt, so entsteht ein Niederschlag von Schwefel und schwefelsaurem Kalk; auch hier hat die aus der unterschwefligen Säure gebildete schweflige Säure Trithionsäure gebildet, welche darauf unter Bildung von Schwefelsäure zersetzt wurde. — Setzt man die zur vollständigen Zersetzung nöthige Menge Salzsäure auf einmal zu, so findet eine Bildung von schwefelsaurem Kalk nicht statt. Wie der unterschwefligsaure Kalk, so verhält sich auch das Natronsalz; es bildet je nach der Salzsäuremenge beim Erhitzen Schwefelsäure oder solche nicht, indem im letzteren Falle beim Ueberschuss von Salzsäure die unterschweflige Säure in Schwefel und schweflige Säure zerlegt wird.

Wie die reinen Lösungen der unterschwefligen Säure gegen schweflige Säure, so verhalten sich auch dieselben in den Schwefellaugen zu schwefliger Säure, mag letztere direct zugesetzt oder erst in der Lauge gebildet werden, welches Letztere stets der Fall ist, wenn dieselbe durch Salzsäure zersetzt wird.

Versetzt man die auf 60° C. erwärmte Schwefellauge behutsam mit Salzsäure, so findet momentan eine Schwefelabscheidung unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff statt. Der Schwefel löst sich jedoch, wie schon früher bemerkt wurde, wieder auf. Bei fernerem Zusatz von Salzsäure scheidet sich dann der Schwefel ab, die Lauge entfärbt sich und entwickelt ganz zuletzt schweflige Säure. Daraus geht hervor, dass auch hier zunächst die Sulfo- und Sulfhydratverbindungen und nachher erst die schwefligsauren und unterschwefligsauren Salze zersetzt werden, unter Entwickelung von schwefliger Säure. Ist nun

[redacted]

das Volumen der zersetzten Lauge, welches ein bestimmtes Quantum von freier schwefliger Säure enthält, so gewählt, dass in der zugesetzten frischen Lauge gerade sämmtliche Sulfo- und Sulfhydratverbindungen in unterschwefligsaure Verbindungen übergeführt werden, so ist die Operation ganz untadelhaft geführt, d. h. es wird das geringste Quantum von schwefelsaurem Kalk gebildet. Wird hingegen die Operation der Laugenzersetzung so geführt, dass nach der Entstehung dieser Verbindungen noch schweflige Säure vorherrscht, so wird sofort trithionsaures Salz erzeugt, welches gleich darauf durch Zersetzung schwefelsaures Salz, also im vorliegenden Falle schwefelsauren Kalk bildet.

Bei dem M. Schaffner'schen Verfahren, bei welchem nach der Zersetzung der Laugen durch Salzsäure die freie schweflige Säure in frische Lauge geleitet wird, tritt eine grosse Menge von schwefelsaurem Kalk auf, was darauf hinzudeuten scheint, dass das Quantum der schwefligen Säure zu gross ist. Des Verf. Erachtens nach liegt dieses daran, dass die oxydirten Rückstände besonders reich an unterschwefligsauren Salzen sind und demgemäss bei der Zersetzung der Laugen durch Salzsäure zu grosse Quantitäten von schwefliger Säure in Freiheit setzen. Der Verf. ist vorläufig nicht im Stande, das in der Praxis einzuschlagende Verfahren genau zu präcisiren, da, wie schon von Anderen bewiesen ist, die Zusammensetzung der Laugen grossen Schwankungen unterliegt; immerhin aber spielt die von L. Mond hervorgehobene Bedeutung der trithionsauren Salze eine grosse Rolle bei diesem Verfahren, und es sei jedenfalls zu empfehlen, die Zersetzung der Laugen durch Salzsäure und die Einwirkung der schwefligen Säure, oder die-

[redacted]

schweflige Säure entwich, bei 178° C. und einer Concentration der Säure auf 57° B. deutlich der Geruch von Schwefel-Wasserstoff zu erkennen war, bei 180° C. und einer Concentration der Säure auf 58° B. starke Zersetzung der Säure unter Aufschäumen und Abscheidung von Schwefel eintrat. Dieselben Erscheinungen haben andere Fabrikanten und auch der Verf. im Grossen beobachtet. Durch Ueberhitzung der Schwefelsäure trat so bedeutende Gasentwickelung ein, dass der ganze Inhalt der Pfannen heftig aufwallte, durch gegenseitige Zersetzung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff Schwefel ausgeschieden und bei arsenhaltiger Säure gelbe Flocken von Schwefelarsen gefällt wurden. Man ist vielfach geneigt gewesen, den Grund dieser Erscheinungen in Verunreinigungen des Bleies zu suchen. Sowohl in den chemischen Fabriken wurde das Blei auf fremde Metalle geprüft, als auch die Bleilieferanten liessen, veranlasst durch Reclamationen ihrer Abnehmer über geringe Haltbarkeit der Pfannen, vielfach Analysen machen. In den dem Verf. bekannten Fällen wurden nur sehr unbedeutende Verunreinigungen des Bleies nachgewiesen. Durch genaue Controle der Concentration mit Thermometer konnte man bisher mit der Haltbarkeit der Apparate zufrieden sein, bis vor einigen Wochen in einer Eindampfpfanne eine lebhafte Entwickelung von Gasblasen in der Schwefelsäure schon bei 135° C. beobachtet wurde. Das Gas bestand aus Wasserstoff, ohne dass im Blei wesentliche Beimengungen nachgewiesen werden konnten.

Da dem Verf. bekannt war, dass die Klagen über geringe Haltbarkeit der Bleipfannen häufig vorkommen, seitdem die meisten Bleihütten ihr Werkblei mit Zink entsilbern, so vermuthete er, dass ein reines, weiches Blei, wie es nach der neuen Methode producirt wird, dem Angriff der Säure weniger widerstehen möchte. Er verschaffte sich eine Probe von Mechernicher Blei von folgender Zusammensetzung:

99,9941	Proc.	Blei,
0,0006	,,	Silber
0,0008	,,	Kupfer
0,0040	,,	Antimon,
0,0005	,,	Eisen.

Dieses Blei wurde mit chemisch reiner Schwefelsäure von 54° B. im Kolben erwärmt. Schon bei 40° C. bemerkte man kleine Gasblasen vom Blei aufsteigen. Bei 80° C. trat schon eine ganz deutliche, wenn auch nicht sehr starke Gasentwickelung ein, welche sich mit zunehmender Temperatur bedeutend steigerte. Die entweichenden Gase bestanden aus Wasserstoff und Schwefelwasserstoff. Dasselbe Blei wurde eingeschmolzen, mit etwas Antimon versetzt, und nach dem Erkalten eine Probe dieser Bleisorte wieder mit chemisch reiner Schwefelsäure von 54° B. erwärmt. Erst bei 85° C. fing eine kaum sichtbare Gasentwickelung an, welche sich auch bei 100° C. nur bei genauer Beobachtung erkennen liess; bei 140° fing die Entwickelung an stärker zu werden, und die Gase bestanden ebenfalls aus Wasserstoff und Schwefelwasserstoff. Nach wiederholten Versuchen scheint es daher unzweifelhaft, dass reines, weiches Blei der heissen Schwefelsäure

nicht so gut widersteht, als die weniger reinen, härteren Bleisorten [1]), was für die Praxis gewiss sehr beachtenswerth ist und auch zu weiteren Versuchen Veranlassung sein dürfte.

Was nun die in den Schwefelsäure-Fabriken gebräuchlichsten Apparate zur Concentration der Kammersäure betrifft, so sind diese:

1) Eindampfpfannen aus Blei, welche auf gusseisernen Platten stehen, mit directer Feuerung unter den Platten.

2) Mit oberschlägigem Feuer betriebene Bleipfannen (deren Ränder doppelte Wandungen haben und mit Wasser gekühlt werden, damit das Abschmelzen des Bleies verhütet werde).

3) Concentration mit gespanntem Wasserdampf.

4) Concentration durch heisse schweflige Säure.

Bei der zuerst angeführten Concentrations-Methode in offenen Pfannen mit directem Feuer ist es zweckmässig, die Eindampfung durch Thermometer zu controliren, da bei zu hohen Temperaturen das Blei leicht zerstört wird. Wenn der Arbeiter, welcher die Eindampfung besorgt, gut aufpasst, so können die Pfannen lange aushalten, und bei dieser am meisten eingeführten Methode der Concentration in offenen Pfannen hat man allerdings einen einfachen Apparat; jedoch, was die Reparaturen, den Kohlenverbrauch und den Säureverlust betrifft, ist derselbe gerade nicht sehr empfehlenswerth. Der Abdampfofen, in welchem die Flamme die Oberfläche der Säure direct bestreicht, fand sich früher vielfach in England und wurde in Deutschland wohl zuerst in Lüneburg eingeführt. Die Oefen halten Jahre lang ohne Reparatur, brauchen wenig Brennmaterial zur Concentration, bieten aber den

rten Wassers in den Kessel gestatten. Der Betrieb ist ein intermittiren-
Der Concentrationskasten wird mit Kammersäure von 1,5 specifischem
cht gefüllt und so lange mit Dampf erwärmt, bis das specifische Gewicht
,7 gestiegen ist. Alsdann wird der ganze Inhalt in einen mit Blei aus-
ideten Holzkasten entleert. In diesem Säurereservoir befindet sich ein
ngenrohr, welches die Kammersäure passiren muss, bevor sie in die
entration gelangt; es wird also bei jeder neuen Füllung des Ver-
fungsapparates die zufliessende, zu concentrirende Säure durch die
e concentrirte Flüssigkeit vorgewärmt. In einem Apparate von der an-
benen Grösse werden in 24 Stunden 5000 Kilogr. Säure bis zu 60° B.
dampft. Die Dampfspannung im Kessel beträgt 3 Atmosphären Ueber-
, und der Kohlenverbrauch auf 60° B. Schwefelsäure stellt sich auf
oc. Es braucht nur in dem Maasse dem Kessel Wasser zugepumpt zu
en, als durch undichte Flantschen Dampf verloren geht. Es ist rath-
über den Concentrationskästen einen Breterverschlag anzubringen, um
twaigem Platzen der Dampfröhren zu verhüten, dass durch die umher
leuderte heisse Schwefelsäure Jemand zu Schaden kommt.

Es verflüchtigt sich wegen der niedrigen Temperatur bei der Dampf-
entration keine Schwefelsäure, und das Verfahren hat noch den grossen
heil der Reinlichkeit, des sehr geringen Kohlenverbrauchs und geringen
itslohnes. In Deutschland ist diese Dampf-Concentration jetzt schon
ch eingeführt. Die heissen Gase der Kiesöfen werden vielfach zur Ein-
fung von Schwefelsäure benutzt. Entweder stellt man Bleipfannen auf
hinter die Kiesbrenner, oder man leitet die schweflige Säure aus den
n in einen mit Steinen ausgesetzten Bleithurm. Die Anlage von Pfannen
en Oefen hat den Uebelstand, dass, wenn die Pfannen undicht werden,
uslaufende Säure den Ofen ruinirt, und es ist in der That schon vorge-
nen, dass bei derartiger Construction bereits nach einem Jahre die
efelsäure-Fabrikation arretirt, und der Kiesofen ganz neu gebaut werden
te. Richtiger ist es schon, die Pfannen hinter den Ofen zu setzen,
gleich einen zweiten Canal anzubringen, welcher den Ofen mit der
mer in Verbindung bringt, so dass für den Fall, dass Reparaturen an
Pfannen eintreten, die Schwefelsäure-Fabrikation fortbetrieben werden
. Eine bessere Verwerthung der heissen schwefligen Säure zur Concen-
on findet im Glover'schen Thurme statt; dieselbe ist in England sehr
äuchlich und wurde von G. Lunge[1]) ausführlich beschrieben. Durch
directe Einwirkung der heissen Ofengase auf die Schwefelsäure ist eine
e Verdampfung möglich, die schwefligsauren Dämpfe gelangen abgekühlt
e Kammer, die im Thurme verdampfte Schwefelsäure wird in der Kammer
fangen, und da der gleichzeitig entweichende Wasserdampf auch in die
Kammer gelangt, so wird auch an Wasserdampf gespart. Die Säure aus
n Concentrationsthürmen ist nicht frei von schwefliger Säure, und dies
für manche Verwendung beachtenswerth sein. In einem Liter concen-
r Schwefelsäure aus dem Glover'schen Thurme fand Verf. 0,7 Grm.

3) Jahresbericht 1871 p. 222.

schweflige Säure. Es ist ferner zu berücksichtigen, dass bei Anwendung des Glover'schen Systems keine genügenden Vorkehrungen zum Auffangen des Flugstaubes angebracht werden können, weil die Gase auf ihrem Wege durch dieselben zu sehr abgekühlt werden würden. So gelangt Flugstaub in die Säure und macht dieselbe eisenhaltig. Zur Fabrikation von gewöhnlichem Sulfat, das auf Soda weiter verarbeitet werden soll, zur Darstellung von Superphosphaten und vielen anderen Fabrikaten ist eine solche Säure immer tauglich, weniger aber zur Bereitung von Säure von 66⁰ B. oder zu Sulfat für die Fabrikation von weissem Glase.

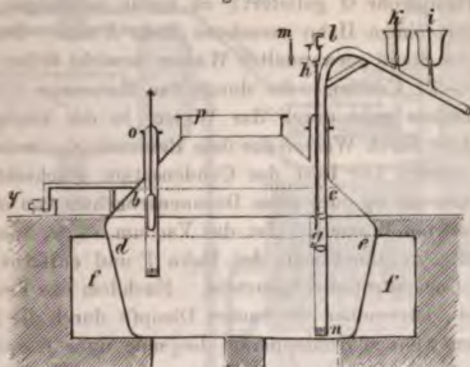
Nachdem Verf. die Glover'schen Thürme in England in Betrieb gesehen hatte, wurde auf seine Veranlassung in der chemischen Fabrik zu Hautmont ein Concentrationsthurm angelegt, in welchem man mit der verlorenen Hitze eines Plattenofens nach Hasenclever und Helbig[4]) Schwefelsäure concentrirt. Die Anlage functionirt seit Ende 1871 und giebt sehr befriedigende Resultate. Der Eisengehalt der Säure ist nicht höher (0,05 Procent) als derjenige aus den englischen Concentrationsthürmen, und es dürfte von Interesse sein, dass eine Combination des Glover'schen Thurmes mit den Plattenöfen sich gut bewährt. Die Eindampfung der Kammersäure und gleichzeitige Denitrifikation der Schwefelsäure aus den Gay-Lussac'schen Apparaten im Glover'schen Thurme scheint auch sehr gut bewerkstelligt werden zu können; jedoch hat Verf. darüber keine genügende Erfahrung.

Was die Concentration der 60grädigen Säure auf 66⁰ B. betrifft, so hat man die Eindampfung in Glas fast ganz aufgegeben, und dieselbe findet meist in Platinapparaten statt. Der Preis dieser Apparate betrug vor 15 Jahren 1200 Frcs. pro Kilogr. Platin und ist jetzt auf circa 750 Frcs. pro Kilogr. gesunken. Die Construction der Platinkessel ist wohl allgemein bekannt, und Verf. möchte hier nur eine neue Heber-Vorrichtung beschreiben, welche er vor zwei Jahren nach seiner Angabe von Demoutis und Quenessen in Paris anfertigen liess, von dieser Firma auch für andere Fabriken ausgeführt wurde und sich sehr gut bewährt. Die Construction des Hebers ist aus nebenstehender Zeichnung (Fig. 20) ersichtlich; sie hat den Zweck, den Stand der Säure im Apparate nie unter ein bestimmtes Niveau sinken zu lassen. Diese Vorrichtung wäre unnöthig, wenn der Arbeiter, welcher den Apparat bedient, sich genau nach dem Stande des Schwimmers richten würde. Dies geschieht indessen in der Praxis nicht immer, und es kommt vor, dass durch den Hahn mehr Säure abgezogen wird, als dem Kessel zufliesst, und dass in Folge dessen der Stand der Säure im Apparate unter die Linie *de* herabsinkt. Die Feuerungszüge *f* berühren alsdann das Platinblech, ohne dass dasselbe von innen mit Flüssigkeit in Berührung ist; das Blech wird glühend, wirft sich und bekommt, wenn solche Fälle sich durch Unachtsamkeit der Arbeiter wiederholen, Risse. Damit dieser Uebelstand vermieden werde, ist an dem Heber ein Röhrchen *gh* angebracht, dessen untere Oeffnung bis zu dem niedrigsten Stande der Säure reicht, welcher im Apparate zulässig

4) Jahresbericht 1871 p. 209.

ist. Steht die Flüssigkeit im Apparate oberhalb *de*, so ist die Oeffnung *g* bedeckt, und der Heber functionirt in gewöhnlicher Weise, indem er die stark concentrirte Säure vom Boden des Apparates abzieht. Sinkt der Stand der Säure aber unter *de*, so saugt der Heber bei *g* Luft und läuft ab. Auf diese Weise wird es vermieden, dass der Apparat so leer wird, dass das Platinblech glühend werden kann, und der Arbeiter hat, um den Betrieb fortzusetzen, den Heber durch die Trichter *i* oder *k* wieder zu füllen. Soll ausnahmsweise

Fig. 20.



der ganze Apparat entleert und zur Reinigung der Feuerzüge aus dem Mauerwerk heraus genommen werden, so entfernt man den Deckel *l*, setzt den Stöpsel *m* bei *h* ein und kann dann die Säure aus dem Kessel bis zu dem Punkte *n* ganz abheben. Füllt der Arbeiter durch Unachtsamkeit anhaltend mehr in den Apparat ein, als der Heber abzieht, so würde der Kessel bei *o* und *p* überfliessen. Durch einen Ueberlauf von *q* kann man dies in einfacher Weise vermeiden, und durch die beiden beschriebenen Vorrichtungen kann man automatisch den Stand der Säure im Platinapparate zwischen denjenigen Grenzen halten, welche zu einem geregelten Betriebe erforderlich sind.

A. de Hemptinne[1]) construirte ein neues System der Concentration von Schwefelsäure. Kuhlmann in Lille zeigte bereits im Jahre 1844, a) dass Schwefelsäure von 66° B., die bei gewöhnlichem Luftdruck erst bei 325—327° siedet, bei niederem Drucke 3—4 Centimeter Quecksilber entsprechend, schon bei 190—195° ins Sieden gelangen kann; b) dass Schwefelsäure Blei noch nicht merklich angreift, wenn die Temperatur der Säure 200—205° nicht überschreitet. A. de Hemptinne hat nun die Versuche Kuhlmann's wieder aufgenommen und ein Verfahren ermittelt, nach welchem Schwefelsäure ohne die kostspieligen Platinapparate und die so zerbrechlichen Glasgeräthe, die man bisher zum Concentriren der Schwefelsäure anwendete, concentrirt werden kann[2]).

Die Einrichtung des sinnreichen Apparates ist folgende: Die Concen-

---

1) Privatmittheilung (d. 4. Aug. 72) durch Herrn von Hemptinne, Fabrikant zu Molenbeck-Saint-Jean bei Brüssel (Vergl. auch Dingl. Journ. CCV p. 419).

2) Vergl. Jahresbericht 1859 p. 139; 1860 p. 174; 1863 p. 207.

tration der Schwefelsäure bis auf 66° B. geht im Vacuum in dem kleineren Kessel *A* (Fig. 21) vor sich; die Wände des Kessels widerstehen dem Atmosphärendrucke, weil der Kessel selbst mit Kieselsteinstückchen oder Kugeln von Steinzeug oder von Glas von 3—4 Centimeter Durchmesser angefüllt ist, also nur Materialien, welche der Einwirkung der Säure widerstehen. Der luftverdünnte Raum wird durch Condensation von Wasserdampf in dem eisernen Kessel erzeugt. Dieser Kessel ist inwendig mit Holzdauben ausgefüttert, um der unnützen Erwärmung des Metalles vorzubeugen. Der Dampf wird durch das Dampfrohr *Q* geliefert; es treibt in einigen Minuten alle Luft durch das mit einem Hahn versehene Rohr *R* aus. Durch das Rohr *S* eingespritztes, in Staub verwandeltes Wasser bewirkt sofort eine Luftverdünnung von 70—71 Centim., die durch das Barometer *U* erzeugt wird. Die erste Condensation geht durch das Wasser in der kupfernen Kugel *S* vor sich, die spätere durch Wasser aus dem Reservoir S_1, welche durch den Filter S_2 aspirirt wird. Der Rest der Condensation geschieht mittelst der unten aus dem Reservoir S_3 oder eines Brunnenschachtes von mittlerer Tiefe aspirirten und filtrirten Wassers. Ist das Vacuum so weit als nur immer möglich hergestellt, so öffnet man den Hahn *V* und entfernt die Luft aus allen Theilen des Concentrations-Apparates. Nachdem das Feuer unter dem Apparat entzündet, entweichen die sauern Dämpfe durch die beiden Helme *B* und das in einem kleinen Kühlapparate liegende Rohr *E* und condensiren sich in dem Kühlrohr *G*. Das Condensationswasser sammelt sich in *H* an. Die genügende Concentration der Säure erkennt man daran, dass die beiden an den äussersten Enden des Apparates angebrachten Thermometer *C* 200 bis 205° C. zeigen und der kleine Schwimmer *D* keine tragende Bewegung mehr wahrnehmen lässt. Durch Oeffnen des Hahnes *Z* lässt man nun Luft in den Apparat treten und zieht die concentrirte Säure bis auf 10 Centimeter vom Boden des Kessels, mittelst eines Hebers *M* ab, welcher in einen Brunnen von 6 Meter Tiefe taucht. Das Feuer unter dem Kessel war schon vorher entfernt worden. Die heisse Säure wird zunächst in dem Kühlapparate *N* und dann in dem Kühlcylinder *O* abgekühlt und geht dann durch das Filter O_3, aus siebförmig durchlöcherter und mit Asbest, Kieselsand oder gestossenem Glas angefüllten Bleicylindern bestehend, welche das in der Säure suspendirte Bleisulfat zurückhalten sollen. Die filtrirte Säure wird durch O_4 in die Ballons abgelassen. Anstatt der Filter kann man auch grosse Decantircisternen aus Blei anwenden, in welchen die von dem Luftzutritt geschützte Säure nach 4—5tägigem Verweilen sich klärt. Inzwischen wurde der Apparat wieder luftleer gemacht und aus dem Reservoir *L* vermittelst des Hahnes *K* mit frischer Säure versehen. A. de Hemptinne vergleicht zum Schluss seiner Mittheilung die Kosten nach dem alten und nach dem neuen Concentrationsverfahren und weist nach, dass die Differenz mehr als 44 Proc. ausmacht. Er geht bei seiner Berechnung von einer jährlichen Concentration von 20,000 Ballons à 100 Kilogr. (= 40,000 Ctr. Schwefelsäure) und von dem Ausspruch von Scheurer-Kestner[1]) zu Thann aus, dass je

1) Jahresbericht 1863 p. 207.

1000 Kilogr. Schwefelsäure während der Concentration von dem Platinapparate 2 Grm. Platin auflösen.

α) Concentration in Platin.

100 Kil. Platin verlieren im Jahre mindestens 4 Kil. Platin à 900 Frcs.	3600 Frcs.
5 Proc. Zinsen von 90,000 Frcs. Platin	4500 ,,
Reparaturen	500 ,,
440,000 Kil. Steinkohle; 20 Frcs. die 1000 Kil. (22 Kil. Kohle auf 1000 Kil. Säure)	8800 ,,
	17,400 Frcs.

Macht auf den Ballon 67 Centimes.

β) Concentration in Blei und im Vacuum.

Fünf Apparate à 3500 Frcs. 5 Proc. Zins von 17,500 Frcs.	875 Frcs.
Abnutzung und Löthen der Bleiapparate, Reparaturen der Ofen u. s. w.	3000 ,,
280,000 Kil. Steinkohle zu 20 Frcs. die 1000 Kil. (14 Kil. Kohle auf 100 Kil. Säure)	5600 ,,
	9475 Frcs.

Macht auf den Ballon 47,3 Centimes. Der Gewinn bei dem neuen Verfahren entziffert sich mithin auf (87—47,3) 39,7 Centimes per Ballon.

H. Chance[1]) liess sich eine Verbesserung bei der Concentration der Schwefelsäure (für England) patentiren. Der hierzu verwendete Apparat besteht aus mehreren Retorten, stufenweise geordnet in einem schief aufsteigenden Flammofen. Die Retorten sind mit einander ver- [redacted]

Luft durch Pumpen, Turbinen u. s. w. eingeführt. Diese Methode soll „dem Entweichen der schädlichen Gase in die Luft vorbeugen."

Terrell, Hogg und Tomlinson[1]) wenden (nach einem englischen Patente) anstatt der Luft Sauerstoffgas zur Fabrikation der Schwefelsäure an.

Fr. Bode[2]) (in Freiburg) bespricht die Zersetzung nitroser Schwefelsäure mittelst des Glover'schen Thurmes[3]). Die im Gay-Lussac'schen Apparate gewonnene nitrose Schwefelsäure wurde in Deutschland bisher zersetzt entweder mittelst Dampf in sogenannten Kochtrommeln ausserhalb der Bleikammer oder mit (kaltem oder erwärmtem) Wasser in der Kammer auf terrassenartig aufgestellten Schalen von feuerfestem Thon, den sogenannten Cascaden. Bei Anwendung der Kochtrommel lässt sich ohne Schwierigkeit mit Dampf eine vollständige Zersetzung bei einer Verdünnung der abfliessenden Säure bis auf 49 oder 50° B. erzielen. Bei Anwendung von Cascaden und Wasser lässt sich dies nur dann erreichen, wenn man die Cascade sehr lang oder hoch, also mit vielen Schüsseln nimmt. Thut man dies nicht, so giebt das von der letzten Schale Abfliessende noch mehr oder weniger starke Reactionen auf Stickstoffverbindungen, die aber grossentheils von den in der Flüssigkeit in grosser Anzahl suspendirten Bläschen herrühren. Einen Unterschied in Bezug auf den Verbrauch von Salpetersäure zwischen Kochtrommeln und Cascaden hat der Verf. nicht bemerken können, vorausgesetzt, dass man Sorge trägt, die von der letzten Schale in die Bodensäure der Kammer fliessende zersetzte Säure etwas schwächer zu halten, als jene, wodurch einerseits die Bläschen bildenden Salpetergase schnell wieder zur Wirkung kommen, andererseits die etwa im flüssigen Zustande vorhandenen Stickstoffverbindungen mit schwefliger Säure in Berührung bleiben und von dieser in Anspruch genommen werden. Sowohl den Kochtrommeln, als auch den Cascaden lässt sich der Vorwurf machen, dass sie die zersetzte Säure nur verdünnt wieder ausgeben. Da nun mittelst des von Georg Lunge beschriebenen Glover'schen Thurmes die zersetzte Säure nicht allein in der ursprünglichen Concentration von 60° B. wieder gewonnen, sondern auch durch die Einwirkung von schwefliger Säure auf die nitrose Schwefelsäure ein Plus von 60grädiger Säure erhalten werden kann, so muss man das Glover'sche Verfahren mit Recht als einen Fortschritt bezeichnen. Dennoch kann der Verf. die Annahme des Glover'schen Apparates und Verfahrens nicht durchweg und nur unter gewissen Verhältnissen befürworten. Benutzt man nämlich die Wärme der Kiesöfen zur Concentration der Säure, so lässt sich derselbe Zweck erreichen. Wenn man die Kammersäure von 50° auf 60° B. verstärkt, so ist dazu bei Anwendung von Pfannen mit Unterfeuerung ein Aufwand von 16 Gewichtstheilen mittelguter Steinkohlen auf 100 Gewichtstheile 60 grädiger Schwefelsäure erfor-

---

1) Terrell, Hogg u. Tomlinson, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 651.

2) Fr. Bode, Dingl. Journ. CCII p. 448; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1872 p. 47; Polyt. Centralbl. 1872 p. 247; Chem. Centralbl. 1872 p. 36.

3) Jahresbericht 1871 p. 222.

derlich. Setzt man den absoluten Heizeffect der Steinkohlen zu 7000 Wärmeeinheiten, so entspricht obiger Kohlenaufwand einer Wärmemenge von 112000 Wärmeeinheiten. Nach Dulong entwickelt Eisen mit 1 Gewichtstheile Sauerstoff zu Eisenoxyd verbrennend 4327 Wärmeeinheiten, und es giebt folglich die Verbrennung von 1 Gewichtstheile Eisen 1855 Wärmeeinheiten. Ferner resultiren durch Verbrennung von 1 Gewichtstheile Schwefel 2600 Wärmeeinheiten. Es geben daher 100 Gewichtstheile Schwefelkies 225233 Wärmeeinheiten. Die in 100 Gewichtstheilen Schwefelkies enthaltenen 53,33 Gewichtstheile Schwefel würden 199 Gewichtstheile Schwefelsäure von 60° B. liefern, und man hätte daher zur Herstellung von 100 Gewichtstheilen 60grädiger Schwefelsäure, wenn man die bei der Schwefelkiesverbrennung entwickelte Wärme zur Concentration benutzt, 113200 Wärmeeinheiten disponibel. Das ist aber die gleiche Menge, welche oben aus dem Aufwande an Steinkohlen als zur Herstellung von 100 Gewichtstheilen 60grädiger Schwefelsäure aus Kammersäure nöthig gefunden wurde. Man kann nicht sagen, dass diese Thatsache bisher in der Praxis der Schwefelsäurefabrikation entfernt in dem Umfange benutzt worden ist, als sie es verdient. In Deutschland hat der Verf. die Nutzbarmachung der von den Kiesöfen abgehenden Wärme zwar mehrfach angetroffen, indessen sind die Einrichtungen meistentheils nicht hinreichend, um die aus dem verbrannten Schwefelkiesquantum producirte Säuremenge auf den Röstöfen selbst auf 60° B. zu verstärken, und wohl nur die von Gerstenhöfer angelegten Stuffkiesöfen machen hiervon eine Ausnahme. Diese leisten in der That in Bezug auf die Concentration der Kammersäure was man nur wünschen kann, und es wäre nachzusehen, ob Glover's Verfahren der Zersetzung der nitrosen Schwefelsäure, verbunden mit der Concentration der Kammersäure, in anderer Hinsicht noch Vortheile bietet, welche ihm den Vorzug geben.

Von den Vortheilen, welche Lunge rühmt, müssen nach Bode einige gestrichen werden. Nämlich zuerst der Vortheil der Ersparniss an Wasserdampf für die Kochtrommel, da man statt derselben die Denitrirung der Salpeterschwefelsäure bekanntlich auch in der Bleikammer selbst auf terrassenartig aufgestellten Schalen von feuerfestem Thone (Cascaden) mittelst kalten oder erwärmten Wassers bewirken kann. Ferner fällt natürlich der Posten für Kohlenaufwand weg, sobald man mit der Wärme der Kiesöfen concentrirt. Was den Verlust durch entweichende Schwefelsäuredämpfe anbetrifft, welcher bei Verdampfung in offenen Pfannen stattfindet, so findet man über die Grösse desselben keine Angaben. Der Verf. gesteht diesen Verlust zwar zu, hat indessen in der Praxis, wo mit abgemessenen Mengen Kammersäure gearbeitet wurde, noch nicht finden können, dass zwischen der erhaltenen 60grädigen Schwefelsäure und der angewandten Menge Kammersäure sich nennenswerthe Differenzen ergeben hätten. Demnach dürfte der Verlust in der That nur höchst gering sein. Die Reparaturkosten, welche die Pfannen auf den Kiesöfen verursachen, sind sehr mässig. Setzt man die Dauer einer Bleipfanne (deren Blech mit 18 Pfd. pro rhein. Quadratfuss) 12 Mon., so bleibt man unter dem Durchschnitte. Glover's Apparat [illegible]enfalls im Stande gehalten sein. Wie hoch man seine Instandhaltung

anzusetzen hat, kann, wie auch Lunge angiebt, vorläufig noch nicht bestimmt gesagt werden, da die Abnutzung sich darnach richtet, wie heiss die Röstgase in den Thurm treten, oder wie weit derselbe von den Kiesöfen entfernt ist, und in dieser Beziehung noch mehrjährige Erfahrungen abzuwarten sind. Auch hebt Lunge mehrfach selbst hervor, dass man sehr sorgfältig ausgewähltes Material bei der Ausführung anwenden muss. Ohne Zweifel dürfte in Deutschland manches Lehrgeld zu bezahlen sein, bis man geeignete Materialien kennen gelernt hat. Endlich wird auch noch angeführt, dass man die Stellung des Glover-Thurmes, d. h. seinen Abstand von den Kiesöfen, nur durch Tasten zu ermitteln hat. Bringt man ihn zu nahe an die letzteren, so wird er einer schnelleren Abnutzung unterliegen; stellt man ihn zu weit ab, so wird er, wenn auch gewiss noch vollkommen denitrificiren, aber nicht mehr genügend concentriren, in welchem Falle dann doch die Anlage einer Pfannenconcentration erforderlich ist. Nach alledem ist, so lange man in der Lage ist, die Kammersäure in hinreichender Menge schon mit der Wärme der Röstöfen zu concentriren, die Annahme von Glover's Verfahren nicht zu empfehlen. In dieser Lage wird man aber im Allgemeinen sein, wenn man Stuffwerk in den Röstöfen verbrennt. Anders liegt die Sache, wenn man Schliege und Schliegöfen anwendet. Hier bedingt der von den Röstgasen mit gerissene Flugstaub die Anlage von Flugstaubkammern, auf denen sich in der Regel eine Pfannenconcentration nur unbequem einrichten lassen würde. Hier wäre also als Ersatz die Concentration in Glover's Thurme am Platze.

Auf vorstehende Einwände von Fr. Bode gegen die Anwendung des Glover'schen Thurmes bemerkt Georg Lunge[1]) Folgendes. Zunächst hebt er hervor, dass er und Bode bei der Besprechung dieser Erfindung nicht auf gleichem Standpunkte stehen. Was er beschrieben habe, sei eine wirklich praktisch ausgeführte und seit Jahren in Betrieb befindliche Fabrikanlage, wie sie in England schon bei der Fabrikation von 2—3 Millionen Centner Schwefelsäure im Jahre im Gebrauche ist. Am Tyne arbeiten jetzt, mit einer einzigen Ausnahme, alle irgendwie bedeutende Fabriken nach diesem Verfahren, und in Lancashire, wo es erst kürzlich bekannt geworden ist, führt ein Fabrikant nach dem anderen dasselbe ein. Bode scheint nicht zu behaupten, dass das Glover'sche Verfahren dem von ihm empfohlenen, der Concentration in auf die Kiesöfen gesetzten Pfannen, nachstehe, er bemüht sich vielmehr nur nachzuweisen, dass das letztere Verfahren dem ersteren gleichstehe. Dies ist jedoch nach dem Verf. nicht der Fall. Ausser anderen Argumenten für diese Ansicht hebt Verf. namentlich auch hervor, dass man in dem Glover'schen Thurme bis auf 62° B. concentriren kann; und selbst angenommen, man könne in den Bleipfannen über den Kiesöfen bis 60° concentriren, so ist von da bis auf 62° noch ein weiter Schritt. Wenn Bode ferner behauptet, dass der Verlust durch entweichende Schwefelsäuredämpfe bei der Concentration in Pfannen zu gering sei, um überhaupt

1) Georg Lunge, *Dingl. Journ.* CCII p. 532; Polyt. Centralbl. 1872 p. 312; *Chem. Centralbl. 1872 p. 89.*

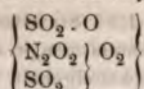
in Anschlag gebracht zu werden, so beruht dies auf ziemlich vagen Annahmen, und jedenfalls findet doch einiger Verlust statt, welcher im Glover'schen Thurme ganz vermieden wird. Noch wichtiger aber erscheint dem Verf. der Verlust an salpetriger Säure, welche ja bekanntlich in der Kammersäure sehr häufig vorhanden ist, und welche bei der Pfannen-Concentration verloren gehen muss, aber im Glover'schen Thurm dem Process erhalten bleibt. Bode's Annahmen, dass der Thurm den Zug verhindere, ist bei regelrechter Schichtung der Füllung und hinreichendem Querschnitte völlig unbegründet. Was endlich Reparaturbedürftigkeit betrifft, hat Verf. für seinen Theil mit Pfannen immer sehr schlechte Erfahrungen gemacht. Ein wohlgebauter Glover'scher Thurm dagegen verursacht sehr wenige Unterhaltungskosten, da die Säure und die heissen Gase nicht unmittelbar mit dem Blei in Berührung kommen. Nach weiter gemachten Erfahrungen möchte er, wo es die Lokalumstände zulassen, eine Entfernung des Thurmes von den Kiesöfen von 20—30 Fuss für die passendste halten. Wo man weiter gehen muss und findet, dass die Gase zu kühl in den Thurm gelangen, wird man sich wohl in den meisten Fällen durch die Anlage eines Paares von Kiesöfen unmittelbar vor dem Thurme helfen können.

C. Rammelsberg[1]) untersuchte das Verhalten der Bleikammerkrystalle gegen Wasser. Die eigenthümliche Verbindung, welche man mit dem Namen „Bleikammer-Krystalle" bezeichnet, bildet sich auf verschiedene Weise: 1) Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf salpetrige Säure. In diesem Falle entstehen ausserdem Salpetersäure und Stickstoffoxyd, zufolge der Wirkung von Wasser auf überschüssige salpetrige Säure. $H_2SO_4 : 2\,N_2O_3 = HSNO_5 ;\; HNO_3 ;\; 2\,NO$. 2) Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Stickstoffdioxyd (sogenannte Untersalpetersäure). Hierbei entsteht nur noch Salpetersäure. $H_2SO_4 : N_2O_4 = HSNO_5 ;\; HNO_3$. 3) Durch Einwirkung von schwefliger Säure auf überschüssiges Stickstoffdioxyd bei Gegenwart von wenig Wasser. Hierbei wird Stickstoffoxyd frei $2\,SO_2 : 3\,NO_2 : H_2O = 2\,HSNO_5 ;\; NO$. Die letzte Weise ist bekanntlich diejenige, auf welche sich die Verbindung bei dem Process der Schwefelsäure-Fabrikation erzeugt, für welchen sie seit langer Zeit grosse Bedeutung erlangt hat. Nachdem De la Provostaye gezeigt hatte, dass schweflige Säure und Stickstoffoxyd im wasserfreien Zustande unter stärkerem Druck die feste Verbindung $S_2N_2O_9$ und salpetrige Säure bilden, ein Vorgang, der nach neueren Erfahrungen ebenso leicht erfolgt, wenn beide Körper gasförmig ein erhitztes Rohr durchströmen, wies R. Weber[2]) die wahre Zusammensetzung der Bleikammer-Krystalle nach, indem er zeigte, dass sie gleichsam ein Hydrat jener Verbindung sind. $2\,HSNO_5 = S_2N_2O_9 + H_2O$. Weber hat alle Bestandtheile der Verbindung bestimmt; insbe-

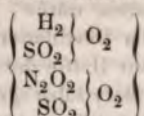
1) C. Rammelsberg, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 310; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1872 p. 216; Polyt. Centralbl. 1872 p. 679; Chem. Centralb. 1872 p. 371. (Bemerkungen zu C. Rammelsberg's Abhandlung, die sich jedoch nur auf formelle Dinge beziehen, macht C. Schorlemmer, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 378).

2) Jahresbericht 1862 p. 208.

e hat er festgestellt, dass sie salpetrige Säure (N_2O_3) enthält, aber Stickstoffoxyd oder Stickstoffdioxyd.
Die Verbindung von De la Provostaye lässt sich als



hten; die Bleikammer-Krystalle können als



hen werden. Da die über das Verhalten der letzteren Verbindung Wasser vorhandenen Angaben mangelhaft sind, so hat Philipp auf assung von Seiten des Verf. Versuche darüber angestellt. Er erhielt Zersetzung der Bleikammer-Krystalle 4,8 — 5,0 — 5,4 — 5,5 Proc. offoxyd. Nimmt man 5,5 an, so entspricht dies 2,57 Proc. Stickstoff. die Krystalle selbst 11,02 Proc. desselben enthalten, so würden 23,3 des gesammten Stickstoffgehaltes in Form von Stickstoffoxyd entwickelt. i ist auf die geringe Menge Stickstoffoxyd, welche sich im Wasser aufkeine Rücksicht genommen. Man kann daher wohl sagen, dass die mmer-Krystalle beim Auflösen in Wasser 1/4 ihres Stickstoffes als offoxyd verlieren. Schon hierdurch werden alle früheren Behauptungen, h in dieser Auflösung keine Salpetersäure enthalten sein soll, wider-Allein, es ist ebenso unrichtig, zu behaupten, dass der Rest des Stick-blos in Form von Salpetersäure vorhanden sei. Im Gegentheil, die ung der Bleikammer-Krystalle enthält neben dieser eine bedeutende von salpetriger Säure. Man glaubt häufig, salpetrige Säure Wasser keinen Bestand; allein dem ist nicht so. Weber[1]) hat en, dass Péligot's Behauptung, das Stickstoffdioxyd zersetze sich mit gänzlich in Stickstoffoxyd und Salpetersäure, unrichtig ist, und dass , selbst wenn das Wasser 40° hat, salpetrige Säure aufgelöst wird, sich sogar in der bis zum Kochen erhitzten Flüssigkeit noch nachlässt. Sättigt man die wässerige Auflösung der Bleikammer-Krystalle, m sie durch Erwärmen vom Stickstoffoxyd befreit ist, mit kohlen-Baryt, filtrirt und dampft ab, so erhält man ein Gemenge von salurem und salpetrigsaurem Baryt, welches gegen Schwefelsäure, gegen ium oder übermangansaures Kali, gegen Schwefelwasserstoff und aures Kali sich so verhält, wie salpetrigsaure Salze. Es wurden 4,02 mmer-Krystalle in dieser Art behandelt, und dabei 3,098 scharf geter Barytsalze erhalten, welche, durch Schwefelsäure zersetzt, 3,07 elsauren Baryt lieferten. Hieraus lässt sich berechnen, dass 100 Th. lze aus 20 Nitrat und 80 Nitrit bestanden. Hiernach haben 100 Th. mmer-Krystalle

Jahresbericht 1867 p. 167.

$$6{,}38\ N_2O_5 = 1{,}65\ N$$
$$20{,}47\ N_2O_3 = 7{,}54\ N$$
$$9{,}19\ N$$

gegeben. Fügt man dazu 2,57 Stickstoff, welche in Form von NO frei frei werden, so ist die Gesammtmenge des Stickstoffes = 11,76 Proc., während der berechnete Stickstoffgehalt der Bleikammer-Krystalle 11,02 Proc. beträgt. Um zu erfahren, wie sich das Verhältniss der beiden Säuren in höherer Temperatur gestalten würde, unterwarf man die Auflösung von 7,8 Bleikammer-Krystallen der Destillation und leitete die Dämpfe in Wasser. Die Destillation wurde bis zur Hälfte der Auflösung fortgesetzt. Aus dem Destillat liessen sich 0,674 Barytsalze gewinnen, welche 0,611 schwefelsauren Baryt lieferten; aus dem Rückstand wurden dagegen 4,475 Barytsalze erhalten, welche 4,095 schwefelsauren Baryt gaben. Hieraus berechnet sich, dass die Salze des Destillates 88 Proc. Nitrat und 12 Proc. Nitrit, diejenigen des Rückstandes 82 Nitrat und 18 Nitrit enthielten. Dieser Versuch soll nur zum Beweise dienen, dass die Auflösung der Bleikammer-Krystalle so viel salpetrige Säure enthält, dass selbst nach längerem Kochen ein Theil derselben nicht verflüchtigt ist. Wenn nun nach dem oben mitgetheilten Versuche der Stickstoff der Bleikammer-Krystalle bei deren Zersetzung durch Wasser

zu 2,57 = 22 Proc. als Stickstoffoxyd,
1,65 = 14 ,, ,, Salpetersäure,
7,54 = 64 ,, ,, salpetrige Säure

erscheint, und man erwägt, dass Salpetersäure und Stickstoffoxyd aus der Wirkung von einem Theil der salpetrigen Säure auf Wasser hervorgehen, also in dem Verhältniss $HNO_3 : 2\,NO$ stehen müssen, so wird es wahrscheinlich, dass $^5/_8$, der salpetrigen Säure, also über die Hälfte, als HNO_2 aufgelöst bleibt, und dass die Mengen des Stickstoffs, welche zur Bildung von $4\,NO$, N_2O_5 und $5\,N_2O_3$ gehören, die auf die 11 Proc. der Bleikammer-Krystalle folgendermassen vertheilen:

$^1/_4$ = 2,75 zu Stickstoffoxyd,
$^1/_8$ = 1,37 ,, Salpetersäure,
$^5/_8$ = 6,88 ,, salpetrige Säure.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass nach De la Provostaye auch die wasserfreie Verbindung $S_2N_2O_9$ mit Wasser nur 6,17 Proc. Stickstoffoxyd = 2,87 Stickstoff entwickelt. Da sie 11,86 Proc. desselben enthält, so machen die 2,87 Stickstoff 24,2 Proc. der gesammten Menge Stickstoff aus, ziemlich übereinstimmend mit den Bleikammer-Krystallen.

Ueber die Bestimmung von salpetriger Säure, speciell mit Rücksicht auf die Schwefelsäurefabrication hat W. Crowder[1]) Mittheilung gemacht. Zur Bestimmung des Gehaltes der zum Auffangen der aus den Kammern entweichenden salpetrigen Säure dienenden Schwefelsäure an N_2O_3 sind verschiedene Methoden im Gebrauch. Die eine derselben gründet

1) W. Crowder, Chemic. News 1871 Nr. 625 p. 237; 626 p. 249; Chem. Centralbl. 1872 p. 156.

auf die Zersetzung von Harnstoff.[1]) Man lässt zu einer Harnstofflösung bekanntem Gehalte so lange die mit N_2O_3 beladene Schwefelsäure hinufen, bis ein herausgenommener Tropfen, mit Jodkalium und Stärke zunengebracht, Bläuung erzeugt, ein Zeichen, dass aller Harnstoff zersetzt Diese Methode ergab indess Crowder keine genügenden Resultate, alb er folgende Abänderung vorschlägt. Man bringt in einen genlichen Geissler'schen Kohlensäureapparat 20 Grm. Harnstoff oder 30 Grm. etersauren Harnstoff, gelöst in so viel Wasser, dass das Hauptgefäss des arates, das sonst zur Aufnahme des kohlensauren Salzes dient, etwa zur te gefüllt ist. In den für die Säure bestimmten Raum des Apparates nt eine ebenfalls gewogene Menge der salpetrigen Schwefelsäure. Nachnun der ganze Apparat gewogen ist, lüftet man den Zapfen und lässt die e in die Harnstofflösung einlaufen. Man schüttelt dann um, so dass die e, die sich zunächst auf dem Boden des Gefässes geschichtet hat, mit der nstofflösung vermischt wird. Ist die hierauf eintretende Gasentwicklung ber, so erhitzt man, saugt, wenn kalt, Luft durch den Apparat und wägt. das Wasser in dem Apparate zurückgehalten wird, so besteht die Differenz Stickstoff und Kohlensäure: $2 CN_2H_4O + N_2O_3 = 2 CO_2 + 2 N_2 +$ $_2O$. Es entsprechen also bei der Berechnung $2 CO_2 + 4 N = 2 N_2O_3$.

C. E. Davis[2]) hat ebenfalls über Bestimmung der salpetrigen Säure chwefelsäure zu technischen Zwecken gearbeitet.

Nach einer Mittheilung von H. Wedding[3]) wurden 1871 auf den lischen Metallhütten Preussen's an metallurgischer Schwefelre producirt:

zu Altenau 4275 Tonnen (à 20 Ctr.)
„ Saigerhütte 8799 „

C. Kuhlemann[4]) theilt die Analysen von roher Schwefelsäure der Hauptkammer zu Altenauer Hütte (α) und 66 grädiger wefelsäure des Handels von Okerhütte (β) mit. Auf 100 Gramm erfreier Schwefelsäure berechnet, fanden sich darin:

	(α)	(β)
Arsen	0,0088 Grm.	0,0174 Grm.
Antimon	0,0394 „	Spur
Kupfer	0,0013 „	Spur
Eisen	0,0081 „	nicht bestimmt
Zink	0,0087 „	nicht bestimmt
Blei	Spur	0,0231 Grm.

Literatur.

) Bode, Fr., Beiträge zur Theorie und Praxis der Schwefelsäurefabrikation. Berlin 1872. Rob. Oppenheim.

1) Jahresbericht 1870 p. 167; 1871 p. 225.
2) G. E. Davis, Chemic. News 1871 Nr. 627 p. 257; 634 p. 25.
3) H. Wedding, Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen 1872 p. 170.
4) C. Kuhlemann, Zeitschrift für das Berg-, Hütten- u. Salinenwesen im ss. Staate 1871 XIX p. 211.

Der Verf. (Ingenieur und Assistent in Moritz Gerstenhöfer's technischem Bureau in Freiberg und dem technologischen Publikum durch werthvolle Mittheilungen aus dem Gebiet der chem. Fabrikindustrie bereits vortheilhaft bekannt) behandelt auf 131 Seiten in der vorliegenden, allen Praktikern und Theoretikern der technologischen und metallurgischen Disciplin warm zu empfehlenden Brochüre die Wärmeentwicklung bei der Verbrennung verschiedener Schwefelmetalle; Beleuchtung einiger dem Gerstenhöfer'schen Schüttofen (Jahresbericht 1864 p. 155; 1866 p. 108; 1868 p. 114, 117, 169; 1870 p. 143) von Ph. Schwarzenberg gemachten Vorwürfe; Betrachtungen über die Röstung einiger Schwefelmetalle (Bleiglanz, Zinkblende, Roh-, Concentrations- und Spurstein, Einfach-Schwefeleisen, Schwefelkies); Verbesserungen an den Schüttöfen; vergleichende Betrachtung anderer Röstöfen (von Olivier und Perret, von Hasenclever und Helbig — Jahresbericht 1871 p. 208 —, von Stetefeldt — Jahresbericht 1871 p. 101 und schliesst mit einer Statistik des Schüttofens, aus der hervorgeht, dass in Europa allein 120 derartige Oefen existiren.

2) Chandelon, Les Fabriques de Namur, 1871.

Chandelon, der berühmte belgische chem. Technolog lieferte in dem *Bulletin du Musée de l'industrie de Belgique* (daraus im Auszuge im Bullet. de la société d'encouragement 1871 p. 307—329) eine eingehende Schilderung der chemischen Fabriken der Provinz Namur, die sich gewissermassen an die bekannte Brochüre aus dem Jahre 1856 „*Fabriques de produits chimiques. Rapport à Mr. le Ministre de l'Interieur par la Commission d'enquête. Bruxelles* 1856" anschliesst.

Schwefelkohlenstoff.

F. Sestini[1]) fand, dass Schwefelkohlenstoff von Wasser in der Menge von 1 Proc. gelöst werde. Die Lösung zersetzt sich nach und nach. Schwefelkohlenstoff bildet mit Wasser und den Hydraten der alkalischen Erden zuerst Sulfüre, welche dann in Sulfocarbonate übergehen. Letztere vereinigen sich mit den Hydraten zu krystallisirten Verbindungen von gelber oder rother Farbe. Verf. schlägt dieses Verhalten als Reaction auf Schwefelkohlenstoff vor.

Schwefelkohlenstoff-Dampfmaschine.[2]) Schon in den Jahren 1853—1860 führte Du Trembley Aether-Dampfmaschinen mit 2 Cylindern, von denen einer mit Dampf gespeist wurde, der bei der Condensation Aetherdampf zum Betriebe des andern erzeugte, auf den Schiffen *Du Trembley*, *France*, *Brésil*, *Ville de Lyon* und *Amérique* der *Compagnie de navigation mixte* zu Marseille ein. Diese Schiffe machten auch mehrere glückliche Fahrten, doch da die *France* im Hafen von Bahia, wie man annahm, in Folge des Aethers verbrannte, waren namentlich alle Passagiere sehr gegen solche feuergefährliche Maschinen eingenommen und sie kamen nach und nach wieder ausser Gebrauch. Nach 18 Jahren nimmt nun J. H. Ellis[3]) (wie es früher A. H. Seyfferth gethan) dieselbe Idee wieder auf, wendet aber Schwefelkohlenstoff statt Aether an und construirte eine Maschine

1) F. Sestini, Bericht der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 288; Chem. Centralbl. 1872 p. 322.

2) Vergl. R. Wagner, Technolog. Studien in Paris 1867; Leipzig 1868 p. 6.

3) J. H. Ellis, Scientif. American 1872 January p. 31; Berggeist 1872 Nr. 19 p. 122; Dingl. Journ. CCIII p. 416; Polyt. Centralbl. 1872 p. 198.

mit Cylindern von 10'' Durchmesser und 2' Hub, welche allerdings eine Ersparniss an Brennmaterial bewirkte, die aber doch nicht so gross war, dass man für sie die Feuergefährlichkeit und den üblen Geruch des unvermeidlich entweichenden Schwefelkohlenstoff-Dampfes gern in den Kauf nähme.

Sodafabrikation.

J. Hargreaves und T. Robertson[1]) (in Widnes) stellen (nach einem englischen Patente) schwefelsaures Natrium dadurch dar, dass sie schweflige Säure mit Luft und Wasserdampf gemengt über erhitztes Kochsalz leiten. (Es unterliegt keinen Zweifel mehr, dass vorstehendes Verfahren den Ausgangspunkt einer wichtigen Reform in den chemischen Industrie bildet d. Red.) Auch nach W. und F. H. Gossage[2]) (in Widnes) patentirtem Verfahren der Fabrikation von Sulfat setzt man Chlornatrium in fein zertheiltem Zustande der Wirkung von einem Gemenge von Luft, Wasserdampf und schwefliger Säure aus.

H. Deacon[3]) stellt Sulfat und Chlor dar, indem er den Dampf von wasserfreier Schwefelsäure mit Luft gemengt über erhitztes Chlornatrium (od. Chlorkalium) leitet, wobei Chlorgas frei wird unter Bildung von Sulfat. Die wasserfreie Schwefelsäure kann in vorstehendem Verfahren der Chlorbereitung nach den Versuchen von F. de Lalande und M. Prudhomme[4]) ersetzt werden durch Kieselsäure, Borsäure, Phosphorsäure etc., z. B. $SiO_2 + 2\,NaCl + O = Cl_2 + SiO_3Na_2$.

Hall, Gibb und Gelstharp[5]) liessen sich folgendes Verfahren der Fabrikation von Soda (und Potasche) für England patentiren. Das Wesentliche desselben besteht in der Wiedergewinnung der Schwefelsäure. Das Sulfat wird zu Sulfid reducirt und letzteres durch Kohlensäure zersetzt, wobei Carbonat und Schwefelwasserstoffgas entstehen. Durch Letzteren zersetzt man Kupfervitriol, wobei man Schwefelkupfer und Schwefelsäure erhält, mit welcher man die Ueberführung des Steinsalzes in Sulfat vornimmt.

J. Young[6]) (in Limefield, Schottland) stellt Soda dar durch Zerlegen von Kochsalz durch Ammonsesquicarbonat.[7])

---

1) J. Hargreaves und T. Robertson, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 169; Chem. Centralbl. 1872 p. 255; Polyt. Centralbl. 1872 p. 552.

2) W. u. F. H. Gossage, Bericht der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 542.

3) H. Deacon, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 229.

4) F. de Lalande u. M. Prudhomme, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 389; Chem. Centralbl. 1872 p. 427.

5) Hall, Gibb und Gelstharp, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 652.

6) J. Young, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 340 u. 443.

7) Vergl. Jahresbericht 1855 p. 60; 1858 p. 97.

Aunier[1]) will (nach einem französischen Brevet vom 9. März 1871) Soda darstellen, indem er über bis zum Rothglühen erhitztes Kochsalz Kohlensäuregas und Wasserdämpfe leitet; es entwickelt sich Salzsäuregas und Soda bleibt zurück (? d. Red.): $2 NaCl + CO_2 + H_2O = Na_2CO_3 + 2 HCl$.

Nach einem Berichte von G. Lunge[2]) stellt man in England in einer Fabrik Soda durch die Einwirkung von Kohlensäuregas auf eine Lösung von Schwefelnatrium dar.[3]) Das sich entwickelnde Schwefelwasserstoffgas dient zur Fällung von Kupfer.

W. H. Balmain[4]) (in St. Helen's bei Liverpool) liess sich ein Verfahren der Reinigung von Natronsalzen (für England) patentiren, welches sich darauf gründet, dass Natriumbicarbonat in gesättigten Lösungen von Kochsalz oder Natriumsulfat oder eine Mischung von beiden, so gut wie unlöslich ist.

Wie früher C. R. Wright und J. Hargreaves,[5]) A. Scheurer-Kestner[6]) und J. Glover,[7]) so beschreibt gegenwärtig J. Mactear[8]) die Verluste beim Leblanc'schen Sodaprocess. Er führt die Verluste zurück bei der Darstellung des Sulfates durch unzersetztes Kochsalz, bei der Darstellung des Rohsoda durch unzersetztes Sulfat, durch Entstehung von Sulfit, Sulfit, Hyposulfit, Verflüchtigung, mechanischen Verlust und beim Raffiniren des Rohsoda durch unvollkommene Lösung, durch Bildung von Sulfiten, durch die Bildung von Eisenverbindungen etc.[9])

J. Mactear[10]) (in Glasgow) liess sich (für England) ein Patent auf die Gewinnung von Nebenproducten der Sodafabrikation ertheilen. Es werden nach dem Patent die gelben Mutterlaugen mit Kalk versetzt und dann mit schwefliger Säure behandelt. Die so erhaltene Flüssigkeit zersetzt man mit Salzsäure und sammelt den abgeschiedenen Schwefel. Nach dem Patent von Rowan[11]) werden die Mutterlaugen mit Salzsäure versetzt, das sich entwickelnde Schwefelwasserstoffgas in Kupferlösungen geleitet und aus dem gefällten Schwefelkupfer das Kupfer durch Rösten gewonnen.

Tessié du Motay[12]) (der Unermüdliche) will Aetznatron dar-

---

1) Aunier, Bullet. de la soc. chim. 1871 Oct.—Dec. p. 387.
2) G. Lunge, Dingl. Journ. CCIV p. 310.
3) Vergl. Jahresbericht 1861 p. 165; 1865 p. 238; 1862 p. 226 u. Wagner, Chem. Fabrikindustrie, 1869 p. 279.
4) W. H. Balmain, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 122; Bullet. de la sos. chim. 1871 Oct.—Dec. p. 392.
5) Jahresbericht 1867 p. 186.
6) Jahresbericht 1870 p. 178
7) Jahresbericht 1871 p. 242.
8) J. Mactear, Chemic. News 1872 Nr. 636 p. 54; 641 p. 116; Chem. Centralbl. 1872 p. 137.
9) Vergl. auch Wright, Chemic. News 1872 Nr. 638 p. 80.
10) J. Mactear, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 396; Chem. Centralbl. 1872 p. 400.
11) T. Rowan, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 397; Chem. Centralbl. 1872 p. 400; Bullet. de la soc. chim 1871 Oct.—Dec. p. 390.
12) Tessié du Motay, Les Mondes 1872 Mai 2; Chemic. News 1872 276.

stellen aus Schwefelnatrium und zwar auf trocknem und auf nassem Wege. Nach dem erstern soll man Schwefelnatrium mit einem Molekül Aetznatron (!), Kalkhydrat und Eisenfeile zusammenschmelzen und die Schmelze mit Wasser auslaugen; nach dem zweiten Verfahren wird das Schwefelnatrium (durch einen weitläufigen Process) in basisch-phosphorsauren Natron verwandelt und dieses dann durch Aetzkalk in Aetznatron übergeführt.

Bei der Darstellung des Aetznatron durch Zersetzung des kohlensauren Natron mittelst Aetzkalk wurde bisher der gebildete kohlensaure Kalk nur sehr wenig, höchstens in der Sodafabrication, verwendet. Nackh & Co. in Wien laugen nun, wie Ed. Mack[1]) mittheilt, diesen kohlensauren Kalk aus und verwenden einen Theil desselben zur Darstellung von Kohlensäure mittelst Schwefelsäure für Sodawasserfabriken. Der bei der Darstellung von Kohlensäure sich bildende schwefelsaure Kalk wird ausgewaschen, in verschiedenen Verhältnissen, je nach der Härte der darzustellenden Schreibkreide, mit dem übriggebliebenen kohlensauren Kalk gemengt, in kräftig wirkenden Pressen zu festen Kuchen gepresst und in beliebige Stücke zerschnitten. Solche Schreibkreide hat bereits vielfach Eingang in Schulen gefunden.

Der grösste Theil des in den Sodafabriken erzeugten Aetznatron's wird aus den beim Versieden der rohen Sodalauge restirenden Mutterlaugen gewonnen. Diese Mutterlaugen, sowie auch die aus Sodalaugen mittelst Aetzkalk hergestellten ätzenden Laugen enthalten neben Aetznatron, kohlensaurem Natron etc. und Cyanverbindungen hauptsächlich noch Schwefelverbindungen, welche letztere besonders zu beseitigen sind, um aus diesen Laugen eine verkäufliche Waare zu erzielen. Zu diesem Zwecke benutzte man früher mit Erfolg nur den Salpeter, welchen man zusetzte und der bei der geeigneten Temperatur das Schwefelnatrium zu Glaubersalz oxydirt, welches nicht nachtheilig erscheint. Die Verfahrungsarten, um den Schwefel aus den Laugen durch Anwendung von Metalloxyden zu entfernen, gaben keine für die Praxis genügenden Resultate bezüglich des Erfolges und Kostenpunctes, und haben sich deshalb auch keiner dauernden Anwendung erfreuen können. Auch das Verfahren, im ersten Stadium des Eindampfens der Laugen, so lange diese noch nicht dickflüssig geworden sind, Luft einzublasen, um den Schwefel zu oxydiren und die Verdampfung zu befördern, gibt keine genügenden Resultate, die Oxydation ist eine sehr langsame und unvollständige. W. Helbig[2]) (in Heinrichshall bei Gera) ging nun einen Schritt weiter, indem er die Luft nicht in die Laugen, sondern erst in die im rothglühenden Flusse befindliche Masse leitet. Dieses Verfahren ist einfach und sicher, und wird in folgender Art ausgeführt: Die ätzenden Laugen werden, wie sie sind, in den nämlichen Apparaten wie bisher, d. h. in gusseisernen Kesseln, eingedampft. Hierbei tritt nun zunächst ein Concentrationsgrad ein, wobei sich die in den Laugen enthaltenen Cyanverbindungen unter Aufschäumen

1) Nackh u. Co., Deutsche Industriezeit. 1872 p. 8.

2) W. Helbig, Dingl. Journ. CCVI p. 375; Chem. Centralbl. 1873 p. 40; Deutsche Industriez. 1873 p. 4.

und Ammoniakentwickelung, sowie Abscheidung von Graphit[1]) zersetzen; dann fällt der Schaum und der Inhalt des Kessels wird dickflüssig. Ist dieser Zeitpunct eingetreten, so feuert man stärker, bringt die Masse zum Rothglühen, wobei sie dünnflüssiger wird, und bedeckt den Kessel mit einem Blechdeckel, welcher in der Mitte einen kleinen Blechkamin trägt und daneben eine Oeffnung hat zur Aufnahme eines Eisenrohres, das bis auf den Boden des Kessels hinabreicht und durch welches nun vermittelst einer Pumpe Luft in die geschmolzene Masse getrieben wird. Der ausgeschiedene Graphit schwimmt hierbei auf der Oberfläche und kann abgeschöpft werden, oder man lässt ihn, was wohl allgemein auch geschieht, mit verbrennen, da er in Folge seiner krystallinischen Beschaffenheit wenig Deckkraft besitzt und z. B. zur Bleistiftfabrikation nicht zu gebrauchen ist.[2]) Die Oxydation der Schwefelverbindungen beginnt sofort und wird durch zeitweise genommene Proben nach dem Aussehen controlirt. Das Einblasen der Luft erfolgt so stark, dass die Masse in starkes Wallen kommt, und wird fortgesetzt, bis fast aller Schwefel oxydirt ist oder bis er vollständig oxydirt ist, je nachdem man ein rein weisses oder bläuliches Product erzielen will. Dann entfernt man, während der Inhalt des Kessels noch rothglühend ist, das Feuer, schliesst den Schieber, lässt einige Stunden klären und schöpft hernach die kaustische Soda wie gewöhnlich aus. Das Rohr, welches die Luft in den Kessel einführt, ist am besten ein dickwandiges eisernes; dasselbe ist rechtwinkelig gebogen und hängt am Knie in einer über eine Welle gehenden Kette. Der in den Kessel tauchende Schenkel ist unten verschlossen und hat da an der Seite vier kleine Oeffnungen, durch welche die Luft vertheilt wird; der andere Schenkel des Knierohres dagegen ist zur leichtern Handhabung mittelst eines Gummischlauches mit einem Hahn der Luftleitung verbunden. Der erste Versuch, welchen Helbig in dieser Art im Frühjahr 1869 anstellte, gelang sogleich überraschend gut, und ist seitdem das Verfahren in fast alle Sodafabriken übergegangen, wodurch sich der allgemeine Verbrauch an Salpeter, welcher sich auf 100 Pfd. Aetznatron auf 2 bis 10 und mehr Pfund belief, beträchtlich verringert hat.

Ueber fünffach-gewässertes Natronmetasilicat macht Theodor Petersen[3]) Mittheilung. Bei einem Besuche der chemischen Fabrik Griesheim wurde der Verf. von dem Dr. Zschiesche auf zum Theil wohl ausgebildete Krystalle eines Natriumsilicates aufmerksam gemacht, welches Beachtung verdient. Die in der genannten Fabrik verarbeitete Rohätznatronlauge war vorübergehend reich an Kieselsäure. Beim Verschmelzen derselben zu käuflichem Aetznatron schied sich aus der schmelzenden Masse im unteren Theile der Schmelzkessel ein rother, Eisenoxyd enthaltender Bodensatz ab, der wegen seiner rothen Farbe nicht verkäuflich ist. Derselbe enthält gleichzeitig den grössten Theil des Silicates. Zur Verwerthung dieser

---

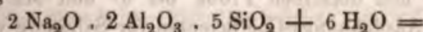
1) Jahresbericht 1861 p. 170; 1869 p. 230 u. 231.
[2)] … glaube über diesen Punkt sind die Acten noch nicht spruchreif. R. Wr.
[3)] … rsen, Journ. f. pract. Chemie. V p. 385; Berichte der deutschen … chaft 1872 p. 409; Polyt. Centralbl. 1872 p. 958.

Rückstände löst man dieselben mit Dampf in Wasser auf bis zu einer Concentration der entstehenden Lauge von 37° B. Bleibt solche Lauge zum Absetzenlassen einige Zeit stehen, so pflegen die erwähnten Krystalle in reichlicher Menge und bis zur Grösse eines Zolles sich an den Wänden der Gefässe auszuscheiden. Sie sind ungefärbt, fast wasserhell, werden indessen an der Luft bald trübe durch Verwitterung. Beim gelinden Erwärmen schmelzen sie in ihrem Krystallwasser; nach dem Verdampfen des Wassers und Glühen bleibt eine weisse, voluminöse Masse, welche in Wasser leicht wieder auflöslich ist. Die Zusammensetzung dieses Salzes entspricht nach der sowohl von dem Verf. als von Zschiesche ausgeführten Analyse der Formel $Na_2O . SiO_2 + 5 H_2O$. Ausserdem konnten nur geringe Spuren von Chlornatrium und Eisenoxyd nachgewiesen werden. Die Verbindung krystallisirt nach den von Hessenberg vorgenommenen Messungen monoklin, und zwar erwiesen sich 22 ausgelesene Krystalle sämmtlich ausgezeichnet polarisch hemimorph ausgebildet. Deutliche Spaltbarkeit wurde nicht bemerkt, dagegen ein muscheliger Bruch beobachtet. Hinsichtlich der krystallographischen Details verweisen wir auf unsere Quelle. Ausser dem vorerwähnten sind noch vier gewässerte Salze von $Na_2O . SiO_2$ beschrieben. Fritsche[1]) erhielt aus äquivalenten Mengen von Aetznatron und Kieselsäure hübsche rhombische, von Nordenskjöld gemessene Krystalle einer Verbindung $Na_2O . SiO_2 + 9 H_2O$, daneben ein Mal ein anderes, angeblich triklines Salz $Na_2O . SiO_2 + 6 H_2O$, Herrmann[2]) ein Salz $Na_2O . SiO_2 + 8 H_2O$ aus der Mutterlauge von roher Soda, angeblich rhomboëdrisch, während das von v. Ammon (1862) aus Natronlauge und geglühter Kieselerde erhaltene, eben so zusammengesetzt befundene Natriumsilicat in gut ausgebildeten monoklinen Krystallen sich darstellte; das von Yorke 1857 aus der Lösung einer Soda- und Kieselerdeschmelze gewonnene Salz soll der Formel $Na_2O . SiO_2 + 7 H_2O$ entsprochen haben. Heidenreich (jetzt Director der hannoverschen Sodafabrik) erhielt in der Sodafabrik zu Aussig beim Klären von Aetznatronschmelzen oftmals von den Kesselwänden nadelförmige Krystalle eines Natriumsilicates, welche der Formel $3 Na_2O . SiO_2 + 3 H_2O$ entsprochen zu haben scheinen. Die Analyse ergab nämlich

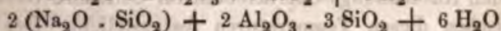
$$21{,}33\, SiO_2,\ 62{,}04\, Oa_2O,\ 16{,}63\, H_2O,$$

während die Rechnung nach dieser Formel 20,0 SiO_2, 62,0 Na_2O und 18,0 H_2O verlangt.

Wenn die Rohsodalauge kieselsäure- und thonerdehaltig ist, so scheidet sich, wie aus von dem Director Stroof in Griesheim dem Verf. mitgetheilten Analysen hervorgeht, beim Einleiten von Kohlensäure häufig ein Salz von der Zusammensetzung



$$2 Na_2O . 2 Al_2O_3 . 5 SiO_2 + 6 H_2O =$$



$$2 (Na_2O . SiO_2) + 2 Al_2O_3 . 3 SiO_2 + 6 H_2O$$

und beim Eindampfen der Lauge auf 30° B. eine andere, mit der Formel

1) Poggend. Anal. XLIII p. 135.
2) Journ. f. prakt. Chemie XII p. 294.

$2Na_2O . 2Al_2O_3 . 4SiO_2 + 3H_2O = 2(Na_2O . SiO_2) + 2(Al_2O_3 . SiO_2) + 3H_2O$ gut harmonirende Verbindung aus.

Chlor und Salzsäure.

J. Kolb, welcher im Jahre 1866 [1]) bereits eine Arbeit über die specifischen Gewichte der Salpetersäure veröffentlicht, theilt nun seine Ergebnisse einer Untersuchung über den Gehalt der Salzsäure und dessen Beziehung zum spec. Gewicht [2]) derselben mit. Die meisten Verfertiger physikalischer Apparate liefern gegenwärtig die Aräometer so genau, dass selbst ein ungeübter Beobachter mittelst derselben die Dichte einer Flüssigkeit leicht bis auf 0,2° B. genau bestimmen kann. Diese Genauigkeit ist aber ohne Werth, wenn man nicht zugleich zuverlässige und genaue Angaben über das Verhältniss zwischen dem Gehalt der zu untersuchenden Flüssigkeit und der Dichte derselben besitzt. Dieser Fall liegt bei der wässerigen Salzsäure vor. Es sind nämlich zwar über den Gehalt derselben in Beziehung zum specifischen Gewicht zwei Tabellen vorhanden, eine von E. Davy und eine von Ure; aber diese Tabellen stimmen, obgleich beide für die Temperatur von 15° C. berechnet, nicht mit einander überein. Der Verf. hat daher für die Salzsäure densimetrische Bestimmungen ausgeführt und auf Grund derselben eine neue Tabelle berechnet. Er operirte mit chemisch reiner Salzsäure und bestimmte die Dichtigkeiten derselben mittelst eines Regnault'schen Fläschchens bei 0 und bei 15° C., indem er alle zur Erlangung genauer Resultate erforderlichen Vorsichtsmassregeln anwendete und alle Wägungen auf den luftleeren Raum reducirte. Jedes Mal, nachdem eine Dichtigkeitsbestimmung gemacht war, wurde die in dem Fläschchen gewogene Säure analysirt, nämlich ihr Gehalt an Chlorwasserstoff in Form von Chlorsilber bestimmt. Sättigt man Wasser bei 0° mit Chlorwasserstoffgas, so erhält man eine Flüssigkeit, welche bis 45,3 Proc. desselben aufgelöst enthält. Die Dichtigkeit einer solchen Flüssigkeit ist aber sehr schwer genau zu bestimmen: denn diese Flüssigkeit ist so unbeständig, dass schon das Einfüllen derselben in das Fläschchen und das Ausgiessen aus demselben, sowie das Verschliessen und Oeffnen des Fläschchens hinreicht, das Entweichen von Glasblasen zu veranlassen, welche zahlreich genug sind, um der Bestimmung jede Zuverlässigkeit zu rauben. Eine solche Säure kommt übrigens in der Praxis niemals vor, und der Verf. hat daher seine Bestimmung mit der bei 15° gesättigten Säure, welche weit beständiger ist, begonnen. Die Bestimmung der Dichtigkeit einer und derselben Probe bei 0° und bei 15° gewährt die Möglichkeit, den Ausdehnungs-Coëfficienten für Salzsäure verschiedener Concentration zwischen diesen Temperaturen festzustellen. Der Ausdehnungs-

---

1) Jahresbericht 1866 p. 171.

2) J. Kolb, Compt. rend. LXXIV p. 337; Monit. scientif. 1872 Nr. 364 *p. 356; Dingl. Journ.* CCIV p. 322; Polyt. Centralbl. 1872 p. 531; Chem. *Centralbl. 1872 p. 242.*

Coëfficient der concentrirtesten Säure (43,09 Proc. HCl enthaltend) ist 0,058, d. h. neun Mal grösser als derjenige des Wassers; derjenige der gewöhnlichen Salzsäure des Handels (mit 36,63 Proc. HCl) ist acht Mal grösser als der des Wassers. Es ist hiernach von erheblicher Wichtigkeit, dass man bei der Untersuchung der Salzsäure mittelst des Aräometers die Temperatur berücksichtigt; denn z. B. eine käufliche Säure, als deren Concentration man 22° B. gefunden hätte, würde, wenn diese Bestimmung bei der Temperatur von 15° C. ausgeführt wäre, 35,7, wenn sie dagegen bei 0° ausgeführt wäre, nur 34,1 Proc. Chlorwasserstoff enthalten; die letztere Zahl ist um 4,5 Proc. kleiner als die erstere.

Die Resultate, welche der Verf. erhielt, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Wenn man dieselben graphisch verzeichnet, so erhält man eine Curve, welche von ihrem Anfangspunkte bis zur Dichte von ungefähr 1,190 eine vollkommen gerade Linie bildet, innerhalb deren die gewöhnlichen Salzsäuresorten des Handels stehen. Erst in der Nähe der Dichte 1,190 tritt die Krümmung hervor.

a) Resultate der Versuche.

100 Theile enthalten HCl	Dichtigkeiten bei 0°	Dichtigkeiten bei 15°
2,22	1,0116	1,0103
3,80	1,0202	1,0189
6,26	1,0335	1,0310
11,02	1,0581	1,0557
15,20	1,0802	1,0751
18,67	1,0988	1,0942
20,91	1,1101	1,1048
23,72	1,1258	1,1196
25,96	1,1370	1,1308
29,72	1,1569	1,1504
31,50	1,1666	1,1588
34,24	1,1806	1,1730
36,63	1,1931	1,1844
38,67	1,2026	1,1938
40,51	1,2110	1,2021
41,72	1,2165	1,2074
43,09	1,2216	1,2124

Der Verf. hat darauf durch Interpolation die nachstehende, den Bedürfnissen der Industrie entsprechende Tabelle entworfen. Da im Handel je nach der Oertlichkeit bald eine Säure von 20°, bald eine solche von 21 oder 22° vorzugsweise üblich ist, so hat der Verf. diese drei Typen oder Hauptsorten in dem Theile der Tabelle, welcher sich auf die Temperatur von 15° bezieht, mit aufgeführt.

[redacted]

β) Tabelle für den technischen Gebrauch.

Aräo-meter-Grade	Dichtigkeit	100 Th. enthalten bei 0° HCl	100 Theile enthalten bei 15° HCl	Säure von 20°	Säure von 21°	Säure von 22°
0	1,000	0,0	0,1	0,3	0,3	0,3
1	1,007	1,4	1,5	4,7	4,4	4,2
2	1,014	2,7	2,9	9,0	8,6	8,1
3	1,022	4,2	4,5	14,1	13,3	12,6
4	1,029	5,5	5,8	18,1	17,1	16,2
5	1,036	6,9	7,3	22,8	21,5	20,4
6	1,044	8,4	8,9	27,8	26,2	24,9
7	1,052	9,9	10,4	32,6	30,7	29.1
8	1,060	11,4	12,0	37,6	35,4	33.6
9	1,067	12,7	13,4	41,9	39,5	37.5
10	1,075	14,2	15,0	46,9	44,2	42.0
11	1,083	15,7	16,5	51,6	48,7	46,2
12	1,091	17,2	18,1	56,7	53,4	50.7
13	1,100	18,9	19,9	62,3	58.7	55.7
14	1,108	20,4	21,5	67,3	63,4	60.2
15	1,116	21,9	23,1	72,3	68,1	64.7
16	1,125	23,6	24,8	77,6	73,2	69.4
17	1,134	25,2	26,6	83,3	78.5	74.5
18	1,143	27,0	28,4	88,9	83.8	79.5
19	1,152	28,7	30,2	94.5	89,0	84,6
19,5	1,157	29,7	31,2	97,7	92,0	87,4

[redacted]

wenn durch eine exacte Filtration das Arsen von der Säure getrennt wurde, so ist das Destillat aus letzterer auch frei von Arsen. Kommt dagegen nur eine Spur des Arsenniederschlages mit der Säure in die Retorte, so ist auch das Destillat arsenhaltig, selbst wenn in der rohen Säure ein Ueberschuss Zinnchlorür vorgesehen war. Ist die Absonderung des Arsens eine vollständige, so enthält die rohe Säure dagegen Zinnchlorid (denn 3 $SnCl_2$ und 3 HCl und As_2O_3 geben As_2 und 3 H_2O und 3 $SnCl_4$), welches leicht mit der Salzsäure überdestillirt. Das Destillat enthält nun nicht mehr Arsen, aber Zinnchlorid. Die Darstellung einer reinen Säure aus der rohen lässt sich, wie auch Duflos empfiehlt, auf dem kürzesten Wege in der Art ausführen, dass man sie zuerst auf ein spec. Gew. von 1,13 verdünnt, und wenn sie etwas Schwefligsäure enthält, mit einer entsprechend kleinen Menge gepulverten Manganhyperoxydes versetzt. Verbleibt daraus ein kleiner Chlorüberschuss, so ist das gleichgültig. Hierauf stellt man in die Säure breite blanke Kupferstreifen und digerirt an einem Orte oder im Sandbade bei ca. 30°. Nach einem Tage nimmt man die Kupferstreifen heraus, scheuert sie mit grobem Sande ab und stellt sie nochmals $^1/_2$—1 Tag in die Säure. Nach dieser Zeit ist alles Arsen auf das Kupfer niedergeschlagen, Chlor beseitigt und Eisenchlorid in Chlorür verwandelt. Da zuweilen Thallium eine hässliche Verunreinigung der rohen Salzsäure bildet und auch dieses bei Gegenwart von Arsenigsäure durch das Kupfer gleichzeitig entfernt zu werden scheint, so hält Verf. die Entfernung des Arsens durch Kupfer besonders der Empfehlung werth. Um während der Destillation das Eisenchlorür von der Chloridbildung zurückzuhalten, ist es gut, einige kleine Schnitzel von reinem Kupferbleche der Säure in die Retorte zuzugeben. Th. Diez[1]) bemerkt über denselben Gegenstand, dass es noch einfacher und zweckdienlicher sei, die Salzs. mit Schwefelwasserstoff zu behandeln, wodurch nebst Arsen auch Chlor oder an dessen Stelle etwa vorhandene schweflige Säure beseitigt, überdies das nie beim starken Kochen der Säure mit überdestillirende Eisenchlorid in nicht flüchtiges Eisenchlorür umgewandelt wird. Zu dem Ende verdünnt man die rohe Säure zum spec. Gew. von 1,14 bis 1,13, bei welcher Stärke sie auch zum Kochen erhitzt kein Gas mehr entbindet, und leitet nun Schwefelwasserstoffgas ein, so dass dessen Geruch auch nach wiederholtem Umschütteln sich nicht mehr verliert, filtrirt Tags darauf durch ein doppeltes Filtrum aus gutem Papiere vom Niederschlage ab, bringt das Filtrat sofort in einer Tubulatretorte zum Kochen und wechselt die gut anliegende, jedoch nicht angekittete Vorlage, sobald die übergehende Säure durch den Geruch und Quecksilbersublimatlösung Schwefelwasserstoff nicht mehr erkennen lässt. Regulirt man das Feuer sorgfältig, so kann man den Retorteninhalt bis auf wenige Unzen abdestilliren, ohne eine Verunreinigung durch Eisen befürchten zu müssen. Immerhin aber ist es räthlich, gegen Ende der Operation den Kolben nochmals zu wechseln und von Zeit zu Zeit einige Tropfen der übergehenden Säure in Rhodankaliumlösung fallen zu lassen. Färbt sich dieselbe, so be-

---

Neues Jahrbuch für Pharm. XXXVII p. 203; Polyt. Centralbl. ...tralbl. 1872

wahrt man die letzten Antheile des Destillates besonders auf zur Bereitung von Eisenchlorür oder Eisenchlorid.

Zur Darstellung reiner Chlorwasserstoffsäure aus unreiner rauchender Salzsäure empfiehlt E. Zettnow[1]) folgendes Verfahren. Die rohe Salzsäure von 1,16 spec. Gewicht, welche von Eisen frei sein muss, wird, um etwaige schweflige Säure zu oxydiren, mit etwas Chlorwasser oder einer wässerigen Auflösung von Chlorkalk versetzt, bis eine Probe der Säure nach dem Verdünnen mit Wasser Jodkalium-Kleisterpapier bläut oder eine Auflösung von Jodkalium gelb färbt; alsdann fügt man auf 10 bis 12^{k} der Säure 50^{g} käufliches Zinnsalz hinzu, schüttelt um und stellt die Flasche mit der Säure an einen 35 bis 40° C. warmen Ort. Bei dieser Temperatur geht die Abscheidung des Arsen und die Klärung der Säure in etwa 24 Stunden vor sich, während bei gewöhnlicher Temperatur zu derselben 3 bis 4 Tage erforderlich sind. Unterwirft man hierauf die Säure nach Hinzufügung von etwas Kochsalz und einer Prise scharfkörnigen Sandes, um ein gleichförmiges Sieden zu erzielen, der Destillation, so erhält man reine Chlorwasserstoffsäure.

H. Deacon[2]) bringt abermals Mittheilungen über sein Verfahren der Darstellung von Chlorgas. Es besteht im Zersetzen von Salzsäuregas, das man, gemengt mit atmosphärischer Luft oder mit Sauerstoff, über mit Kupfervitriollösung getränkte und erhitzte Ziegelstücke leitet. Er fand als Ergebniss zahlreicher Experimente: 1. Dass die Menge der durch ein Molekül Kupfersalz zersetzten Salzsäure in gleichen Gasmischungen und bei derselben Temperatur abhängt von dem Umstande, wie oft die Gasmoleküle durch die Wirksamkeitssphäre des Kupfersalzes passiren. 2. Dass in langen Röhren mit Durchschnitten derselben Grösse die Gelegenheit für Wirksamkeit in einer und derselben Zeit dieselbe ist für alle Geschwindigkeiten in den durchströmenden Gasen. 3. Dass in langen Röhren mit Durchschnitten verschiedener Grösse die Gelegenheit für Wirksamkeit die gleiche ist, wenn die Strömungsgeschwindigkeiten im umgekehrten Verhältnisse zu den Quadraten der Röhrendurchmesser stehen. 4. Dass in porösen Massen die Wirksamkeit zunimmt in geradem Verhältnisse mit zunehmenden Geschwindigkeiten. 5. Dass unter sonst gleichen Bedingungen die Menge der zersetzten Salzsäure variirt mit der Quadratwurzel der das Verhältniss des der Salzsäure beigemengten Sauerstoffes ausdrückenden Zahl. 6. Dass sich wohl bei sehr hohen Temperaturen etwas Kupferchlorid bildet, dass dessen Menge aber durchaus in keinem bestimmtem Verhältniss zum erzeugten Chlor steht. 7. Dass die Wirksamkeitssphäre Moleküle einschliesst, welche nicht in Berührung waren mit dem Kupfersalze, dass folglich die Zersetzung der Salzsäure in Bedingungen stattfindet, in denen keines ihrer Elemente mit dem Kupfersalze in Verbindung treten kann.

Aus den letzten zwei Punkten erhellt, dass Deacon[3]) die in dem

---

1) E. Zettnow, Poggend. Annal. CXLVI p. 318; Dingl. Journ. CCV p. 247; Polyt. Centralbl. 1872 p. 1089; Deutsche Industriezeit. 1872 p. 356.

2) *Jahresbericht* 1869 p. 218; 1870 p. 184; 1871 p. 243.

3) *H. Deacon*, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 589.

Processe erfolgenden Reactionen auf *katalytische Kraft* zurückführt. Mehrere an ihn in der *British Association* gerichtete Fragen mit Bezug auf weitere Details in der Fabrikation im Grossen lehnte der Vortragende ab zu beantworten.

Ueber den Deacon'schen Chlorprocess bemerkt H. Grüneberg auf der Leipziger Naturforscherversammlung (Septbr. 1872)[1]), dass für denselben wesentlich sei die genaue Einhaltung einer constanten Temperatur von nahezu 184,6° C. und von dem Erfinder auf diesen Punct die grösste Sorgfalt verwendet sei. Ferner sei von hervorragender Wichtigkeit eine vollständige Austrocknung des Chlorgases, weil davon die Hochgrädigkeit des erzielten Chlorkalks abhängig sei. In englischen Fabriken, welche Grüneberg besuchte, wurde für diesen Zweck ein Chlorcalcium-Apparat angewendet. Der Deacon'sche Process sei in nationalökonomischer Hinsicht von grosser Wichtigkeit, da die Verwendung von Braunstein bei der Chlorkalkdarstellung nicht mehr Bedingung sei; ein weiterer grosser Vortheil sei, dass das Entweichen von Salzsäuregas oder Chlorgas in die Atmosphäre nach diesem Process vollständig umgangen werden könne. Hasenclever theilte im Anschluss daran mit, dass Deacon gefunden habe, dass der nach seiner Methode dargestellte Chlorkalk einen zu geringen Gehalt zeige, wenn das Chlorgas feucht in die mit Kalk gefüllten Absorptionskammern gelange. Er habe diesem Uebelstande durch bessere Trockenvorrichtungen vorgebeugt, wende hierzu statt des Chlorcalcium jetzt Schwefelsäure an und stelle einen Chlorkalk von 16 Proc. Chlor dar. Die deutschen Chlorkalk-Fabrikanten liessen sich noch durch die höchst kostspielige Anlage von der Einrichtung des Deacon'schen Processes abhalten. Die in den chemischen Fabriken bestehende Einrichtung für die Chlorkalk-Fabrication sei gar nicht weiter zu gebrauchen; die Tröge zur Chlorentwickelung fielen selbstverständlich fort, aber auch die Kammern müssten wegen der Absorption von verdünntem Chlor eine zehn Mal so grosse Oberfläche haben als jetzt. Der Deacon'sche Process sei indessen in England sehr grossartig durchgeführt und von einem deutschen Chemiker in allen Details gründlich studirt; neben Deacon müsste der Name des Dr. Hurter, welcher die chemischen Untersuchungen leitete, lobend erwähnt werden. Kempf bemerkte hierauf, dass in der Kunheim'schen Fabrik in Berlin bereits eine Anlage für den Deacon'schen Process im Bau begriffen sei. Glaser macht auf einige Nachtheile des genannten Verfahrens (grosse Complicirtheit der Apparate, bedeutender Kohlenverbrauch, Schwierigkeiten der Temperaturregulirung etc.) aufmerksam und sprach sich deshalb gegen die Einführung in Deutschland aus. Hasenclever erwiderte, dass Deacon allerdings pro 100 k Chlorkalk 200 k Kohlen gebrauche, aber dafür falle die Ausgabe für Braunstein ganz weg und sei der Arbeitslohn beim Deacon'schen Process sehr gering.

Aubertin[2]) stellt (einem französischen Patente) Chlorgas dar, indem er über rothglühendes Kaliumbichromat ein Gemisch von Luft

---

1) Deutsche Industriezeit. 18

2) Aubertin, Bullet. de la 86.

und salzsaurem Gase leitet, oder letzteres Gemisch durch eine im Sieden gehaltene Mischung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure führt.

E. Königs[1]) (in Westhofen in Westfalen) liess sich ein Verfahren der Darstellung von Chlor und Sulfat (für England) patentiren. Pulverisirte Pyrite werden mit Kochsalz, Eisenoxyd und Wasser zu Ziegeln geknetet und getrocknet und dann in geeigneten Röstöfen erhitzt. Es entwickelt sich Chlor und es bleibt ein Gemenge von Eisenoxyd und Sulfat zurück[2]).

W. Henderson[3]) stellt Chlor dar, indem er Salzsäuregas mit Luft gemengt über Ziegel oder Blöcke leitet, die aus viel Eisenoxyd und wenig Thon bestehen. Gas und Materialien werden bis auf 200° erhitzt. Zur Darstellung von Chlor will W. Weldon[4]) (in Putney) Salzsäuregas, gemengt mit atmosphärischer Luft, über mit Platinschwamm belegten Asbest oder sonst einen porösen Körper leiten, auf dem Platin niedergeschlagen worden ist. J. Hargreaves[5]) befreit (nach einem englischen Patente) das Chlorgas von beigemengter Salzsäure entweder durch Leiten über Kalk oder Magnesia, oder über unreinen Chlorkalk oder über Schichten von Braunstein. Zum Trocknen von Chlorgas verwendet W. Weldon[6]) ein Gemenge von Aetzkalk und Chlormagnesium oder Chlormagnesium und Kochsalz.

F. Crace-Calvert[7]) theilt die Resultate seiner Arbeiten über den Chlorkalk mit. Wenn man durch eine concentrirte Lösung von Chlorkalk Kohlensäure leitet, so schlägt sich kohlensaurer Kalk nieder, und die Flüssigkeit nimmt einen starken Geruch nach unterchloriger Säure an. Der

[redacted]

[redacted]

wieder zersetzt wird. Der kohlensaure Kalk wird dann abfiltrirt und in schwefelsauren Kalk verwandelt, aus dessen Gewicht die Menge des Kalkes, welcher in Verbindung mit unterchloriger Säure vorhanden war, sich sehr annähernd berechnen lässt. Die Flüssigkeit enthält das Chlorcalcium; man kann entweder durch salpetersaures Silberoxyd das Chlor darin bestimmen und aus der Menge desselben diejenige des Chlorcalciums berechnen, oder man kann letzteres direct bestimmen, indem man die Flüssigkeit zur Trockne abdampft und den Rückstand schmilzt und wägt; diese beiden Methoden geben dasselbe Resultat.

Der Verf. operirte mit verschiedenen Chlorkalksorten, welche aus den bedeutendsten Fabriken Englands stammten, und theilt folgende Resultate seiner Analysen mit.

		Deacon I	Deacon II[1]	Weldon	Cellar	Sullivan
Unlöslicher Theil		10,00	10,20	9,50	8,50	6,60
Löslicher Theil	CaO,Cl_2O	25,13	28,75	26,35	29,00	25,00
	$CaCl_2$	52,70	46,00	49,55	48,40	50,35
	$CaSO_4$	Spuren	Spuren	0,45	0,60	0,65
Wasser		12,17	15,05	14,15	13,50	17,40
		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Man könnte vielleicht einwenden, dass während des Einleitens von Kohlensäure oder während des nachherigen Kochens eine Zersetzung eingetreten sei, welche die Menge des Chlorcalciums vermehrt habe; der Verf. wollte deshalb diese Verbindung auch direct bestimmen. Zu diesem Zweck behandelte er den Chlorkalk mit absolutem Alkohol, welcher nur das Chlorcalcium auflöst, und er constatirte, dass die Quantität von Chlorcalcium, welche dieses Verfahren giebt, genau dieselbe ist, wie diejenige, welche man mittelst des oben angegebenen analytischen Verfahrens findet. Durch diese Versuche wird bewiesen, dass der Chlorkalk wirklich Chlorcalcium enthält und nicht eine Verbindung von Chlor mit Kalk ist. Wäre letzteres der Fall, so müsste sich bei der Behandlung des Chlorkalkes mit Kohlensäure Chlor entwickeln, während dabei in Wirklichkeit nur unterchlorige Säure frei wird. Rechnet man die oben angegebenen Mengen von unterchlorigsaurem Kalk und Chlorcalcium, welche der Verf. in verschiedenen Chlorkalksorten gefunden hat, in der Art um, dass ihre Summe 100 wird, so erhält man folgende Zahlen.

	Deacon I	Deacon II	Weldon	Cellar	Sullivan	Mittel
CaO,Cl_2O	32,29	38,46	34,71	38,76	33,17	35,45
$CaCl_2$	67,71	61,54	65,29	61,24	66,83	64,55

Diese Reihe von Chlorkalksorten verschiedenen Ursprungs oder verschiedener Fabrikationsweise hat hiernach nahezu das Mengenverhältniss von 1 Theil unterchlorigsaurem Kalk auf 2 Theile Chlorcalcium ergeben. Der Verf. ist deshalb der Ansicht, dass man die Zusammensetzung des bleichenden

1) Die Chlorkalksorte Deacon I war mit Chlor, welches durch Braunstein aus Salzsäure entwickelt, die Sorte Deacon II mit Chlor, welches nach dem neuen Verfahren von Deacon durch *Einwirkung von Luft* und Salzsäuregas auf Kupfersalze erhalten *war, dargestellt worden.*

Theiles des Chlorkalkes durch die Formel $CaO,Cl_2O + 2\,CaCl_2$ ausdrücken könne [1]). Er findet, dass die von ihm gefundenen Zahlen mit dieser Formel genügend übereinstimmen, während sie von der bisher allgemein angenommenen Formel $CaO,Cl_2O + CaCl_2$ gänzlich abweichen. Den beiden Formeln entsprechen nämlich folgende Zahlen, denen das Mittel der von dem Verf. gefundenen Zahlen beigefügt ist.

	Berechnet nach der Formel $CaO,Cl_2O + 2\,CaCl_2$	Berechnet nach der Formel $CaO,Cl_2O + CaCl_2$	Gefunden
Unterchlorigs. Kalk	39,17	56,22	35,45
Chlorcalcium	60,83	43,78	64,55

Der Verf. bemerkt, durch die Resultate, welche er erhalten habe, werde ausserdem bewiesen, dass man den löslichen Theil des Chlorkalkes nicht als ein Oxychlorür (CaO,Cl_2) ansehen könne; denn in diesem Fall würde derselbe in 100 Theilen aus 55,90 Theilen Chlor und 44,10 Theilen Kalk bestehen.

Die Untersuchung des Verf. über die Wirkung der Wärme auf den Chlorkalk ist noch nicht beendet, weshalb er für jetzt nur Folgendes mittheilt. Wenn man eine nicht filtrirte Chlorkalklösung langsam erhitzt, so tritt, wenn die Temperatur bis gegen 70° C. gestiegen ist, eine Entwickelung von Sauerstoffgas ein, wie schon Morin u. A. gefunden haben [2]). In dem Augenblick, wo das Gas sich zu entwickeln beginnt, nimmt die Flüssigkeit eine schöne rosenrothe Farbe an, welche sie nach dem Erkalten behält. Wenn man aber eine filtrirte Lösung anwendet, so tritt keine Färbung ein. Der Verf. dachte, dass diese Färbung von Spuren von Manganchlorür herrühre; aber die Versuche, welche er anstellte, um die Gegenwart dieses Körpers nachzuweisen, bestätigten seine Vermuthung nicht. Die Färbung trat überdies auch bei einem im Laboratorium des Verf. aus reinem Kalk und reinem Chlor bereiteten Chlorkalk ein, gleichwie auch bei dem Chlorkalk, welcher nach dem neuen Deacon'schen Verfahren ohne Anwendung einer Manganverbindung bereitet war. Der Verf. hält es deshalb für wahrscheinlich, dass während der Sauerstoffentwickelung eine eigenthümliche chlorirte Kalkverbindung entsteht, welche eine rosenrothe Farbe besitzt. Die Menge des entwickelten Sauerstoffgases entspricht nicht der Menge von unterchlorigsaurem Kalk, welche der betreffende Chlorkalk enthält, sondern ist weit geringer, als sie sein müsste, wenn der gesammte Sauerstoff des unterchlorigsauren Kalkes entwickelt würde, und zwar in variirendem Verhältniss geringer. So erhielt der Verf. aus 100 Th. eines Chlorkalkes, welcher 29 Proc. unterchlorigsauren Kalk



1) Die Redaction der *Annal. de chim. et de phys.* bemerkt hierzu mit Recht, dass diese Formel über das dritte Aequivalent des Sauerstoffs keine Rechenschaft giebt; denn man hätte für die Bildung des Chlorkalks die Gleichung

$$3\,CaO + 3\,Cl_2 = CaO,\,Cl_2O + 2\,CaCl_2 \ldots\ldots + O.$$

Der Verf. müsse also irgend einen Umstand übersehen haben.

2) Kirkpatrick und Mallet haben kürzlich ein Verfahren zur Entwickelung *von Sauerstoffgas* aus Chlorkalk angegeben, bei welchem hauptsächlich Kobaltoxyd *wirksam ist.*

enthielt, 1,24 Th., aus 100 Th. eines Chlorkalkes, welcher 25 Proc. unterchlorigsauren Kalk enthielt, 1,77 Th. Sauerstoffgas. Wenn der gesammte unterchlorigsaure Kalk in Chlorcalcium und Sauerstoff zerfallen wäre, so hätten im ersten Falle 6,48 Th., im letzten Falle 5,59 Th. Sauerstoffgas entwickelt werden müssen. Diese geringere Sauerstoffentwickelung giebt nach dem Verf. im Verein mit der erwähnten Färbung zu der Vermuthung Anlass, dass eine von dem unterchlorigsauren Kalk verschiedene Verbindung von Sauerstoff, Chlor und Calcium entsteht[1]). Eine Chlorkalklösung, welche erhitzt, gefärbt und eines Theiles ihres Sauerstoffes beraubt ist, besitzt genau dasselbe Entfärbungsvermögen, wie dieselbe Lösung im gewöhnlichen, nicht erhitzten Zustande; diese interessante Thatsache erfordert eine weitere Untersuchung. Wenn man Kohlensäure durch eine kalt bereitete Chlorkalklösung leitet, so entsteht, wie schon erwähnt, ein starker Geruch nach unterchloriger Säure. Leitet man dagegen Kohlensäure durch eine Chlorkalklösung, welche durch Erhitzen einen Theil ihres Sauerstoffes verloren und eine rosenrothe Farbe angenommen hat, so erhält man nicht blos unterchlorige Säure, sondern auch Chlor in grosser Menge. Dieses Factum dürfte, im Verein mit den vorher erwähnten Resultaten, das Studium der Einwirkung der Wärme auf eine Lösung von Chlorkalk zu einem sehr bedeutungsvollen machen. Der Verf. stellt weitere Arbeiten in Aussicht.

H. Larkin, A. Leigthon u. W. White[2]) liessen sich (für England) ein Patent für die Darstellung von Chlorkalk geben. Den Kalk lässt man als feines Pulver in den Chlorgasstrom einfallen. Das Chlor erhält man durch Erhitzen von Eisenchlorid in Gegenwart von Luft und Reinigen durch Salzsäure und kaltes Wasser. Nach J. K. Leather[3]), der sich ebenfalls ein engl. Patent auf die Bereitung von Chlorkalk ertheilen liess, steigt das Chlorgas, verdünnt mit Luft, in Schachten aufwärts; fein zertheilter Kalk fällt in denselben hinab.

A. H. Massey[4]) prüfte das chlorometrische Verfahren von Herreshoff[5]) und fand dasselbe ebenso genau wie das von Penot.

G. E. Davis[6]) sieht eine Verbesserung des Chlorometrie nach Penot's darin, dass er die arsenige Säure weder in Säuren, noch in Alkalien, sondern in Glycerin löst. Die Lösung besteht aus 13,95 Grm. arseniger Säure, 40 Kubikcentimeter Glycerin und Wasser, bis zu 1 Liter. 10 Kub.-centim. dieser Lösung entsprechen 0,1 Grm. Chlor.

---

1) Die Redaction der Annal. de chim. et de phys. bemerkt hierzu mit Recht, dass der Verf. die beim Erhitzen stattfindende Zersetzung eines Theiles des unterchlorigsauren Kalkes in Chlorcalcium und chlorsauren Kalk unberücksichtigt lässt.

2) H. Larkin, A. Leighton u. W. White, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 123.

3) J. K. Leather, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 396; Chem Centralbl. 1872 p. 400.

4) A. H. Massey, Chemic. News 1871 Nr. 628 p. 271.

5) Jahresbericht 1871 p. 256.

6) G. E. Davis, Chemic. News 1872 Nr. 660 p. p. 353.

G. H. Barkhausen[1]) behauptet gefunden zu haben, dass das durch Alkohol gefällte schwefelsaure Eisenoxydul mehr Chlorkalklösung zu seiner Oxydation verlangt als der krystallisirte Eisenvitriol. 1 Grm. der durch Alkohol gefällten Substanz in etwa 20 Grm. destillirtem Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, erforderte 18,8 Kubikcent. einer Chlorkalklösung, die 10 Grm. in 400 Kubikcent. enthielt, um alles Oxydul in Oxyd überzuführen, während 1 Grm. des krystallisirten Eisenvitriols nur 17,2 Kubikcent. derselben Chlorkalklösung erforderte. Nach Verlauf von 4 Stunden, während deren der durch Alkohol gefällte Eisenvitriol noch auf dem Papiere ausgebreitet lag, waren 19,5 Kubikcent. der Chlorkalklösung erforderlich, um 1 Grm. desselben zu oxydiren. 1 Grm. desselben Eisenvitriols, nachdem derselbe 1 Stunde lang einer Temperatur von 25—27° C. ausgesetzt gewesen, erforderte 20,6 Kubikcent., und nach Verlauf einer zweiten Stunde 21,4 Kubikcent. der Chlorkalklösung zur Oxydation. Es folgt hieraus, dass das durch Alkohol gefällte schwefelsaure Eisenoxydul weniger Krystallwasser enthält als das krystallisirte und dass es wegen seiner höchst feinen Vertheilung sehr geneigt ist, mehr Krystallwasser zu verlieren und dass dieses stattfindet, wenn es einer trocknen Atmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzt wird. Wenn man daher, sagt der Verf., die Angabe findet, dass das durch Alkohol gefällte Präparat dem krystallisirten gleich zusammengesetzt und als solches auch zu analytischen Zwecken, namentlich zur Bestimmung des Chlorkalkes, zu verwenden sei, so beruht diese auf einem Irrthume.

W. G. Valentin[2]) liess sich ein Verfahren der Regeneration von Mangansuperoxyd (für England) patentiren. Das aus den Chlorrückständen gewonnene Manganoxydul wird in Wasser suspendirt, welches freies Alkali oder Ferro- oder Ferridcyankalium (? d. Red.) enthält, und mit Luft in Berührung gebracht.

E. Luck[3]) macht Mittheilungen über Braunsteinprüfung. Man sehe die Abhandlung.

W. Hunt[4]) liess sich folgendes Verfahren der Darstellung von chlorsaurem Kali (für England) patentiren. Man lässt verdünntes Chlorgas in einem Schachte aufwärts steigen, in welchem über auf einander gethürmte Ziegel Kalkmilch oder eine Mischung von Kalkmilch und Chlorkaliumlösung herab tröpfelt. Wird blos Kalkmilch in Verwendung genommen, so erhält man chlorsauren Kalk, und dieser liefert nachher beim Kochen mit Chlorkalium chlorsaures Kali; ist die Kalkmilch mit Chlorkalium vermengt, so gewinnt man unmittelbar chlorsaures Kali, welches durch Auskrystallisiren abgeschieden wird.

---

1) G. H. Barkhausen, Archiv der Pharm. CXCVIII p. 197; Chem. Centralbl. 1872 p. 51. (Die Angaben des Verf's. bedürfen sehr der Bestätigung: d. Red.)

2) W. G. Valentin, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 228.

3) E. Luck, Zeitschrift für analyt. Chemie 1872 p. 310.

4) W. Hunt, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 229; Chem. Centralbl. 1872 p. 316; Polyt. Centralbl. 1872 p. 542; Dingl. Journ. CCV p. 77.

Salpetersäure.

Aubertin[1]) liess sich ein Brevet (für Frankreich) auf die Umwandelung von Ammoniak in Salpetersäure ertheilen. Das Verfahren besteht darin, ein Gemenge von Ammoniakgas und Luft über rothglühendes Kaliumbichromat zu leiten. Die Chromsäure oxydirt hierbei das Ammoniak und nimmt den abgegebenen Sauerstoff aus der Luft wieder auf. Die Reaction ist mithin eine ununterbrochene. Die sich bildenden salpetrigen Dämpfe werden durch concentrirte Schwefelsäure oder durch schweflige Säure absorbirt. In beiden Fällen bilden sich Kammerkrystalle, die durch Wasserdampf in Salpetersäure und Schwefelsäure zersetzt werden. Auch T. J. Smith[2]) (in London) liess sich für C. M. Tessié du Motay ein Patent (in England) geben auf die Ueberführung von Ammoniak in Salpetersäure[3]). Man leitet ein Gemenge von Sauerstoff und Ammoniakgas in bis auf 350—550° erhitzte Bleisalze der Mangan-, Uebermangan- und Chromsäure, um Nitrate zu bilden. Letztere werden bei Rothglühhitze durch ein Gemenge von Wasserdampf und Luft zersetzt, wobei Salpetersäure frei wird und die Bleisalze regenerirt werden.

E. Kopp[4]) bespricht die Anwendung des Diphenylamin als Reagens zur Erkennung der salpetrigen Säure und Salpetersäure in käuflicher Schwefelsäure. Das Reagens wird bereitet durch Uebergiessen einiger Krystalle von Diphenylamin mit reiner Schwefelsäure, Zusatz von etwas Wasser, wodurch die Temperatur etwas erhöht und das Diphenylamin gelöst wird, und Vermischen mit einer grösseren Quantität reiner Schwefelsäure. Die klare, farblose Lösung erzeugt in gewöhnlicher Schwefelsäure von 60 oder 66° B. oder Kammersäure (52° B.), selbst wenn nur Spuren von salpetriger Säure zugegen sind, auf der Stelle eine sehr schöne blaue Färbung, die, beständiger, als unter anderen Umständen, sich Stunden, ja Tage lang unverändert hält. Die Reaction ist wenigstens ebenso empfindlich, als die mit Eisenvitriol, und leichter und angenehmer auszuführen. Sie kann zu einer colorimetrisch-quantitativen Bestimmung der salpetrigen Säure in der Schwefelsäure benutzt werden, indem man z. B. 1 Kubikcent. der zu untersuchenden Säure und 1 Kubikcent. einer Schwefelsäure von bekanntem Gehalt an salpetriger Säure mit einem Ueberschuss des Reagens (0,1 Grm. Diphenylamin in 1 Lit. reiner Schwefelsäure) mischt und hierauf die eine oder andere blaue Lösung mit so viel reiner Schwefelsäure versetzt, bis die Farbenintensität beider gleich ist. Wenn auch nicht absolut genau, ist dieses Verfahren doch für die meisten Fälle der Industrie ausreichend

---

1) Aubertin, Bullet. de la soc. chim. 1871 Oct. bis Dec. p. 385.

2) T. J. Smith, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 891.

3) Der Redacteur des *Monit. scientif.* sagt angesichts solch' unausführbarer Vorschläge mit Recht: „*Mr. Tessié du Motay finirait par être fatigant.*“

4) E. Kopp, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 284; Dingl. Journ. CCIV p. 338; Chem. Centralbl. 1872 p. 322; Polyt. Centralbl. 1872 p. 615; Deutsche Industriezeit. 1872 p. 156.

[redacted]

und unvergleichlich einfacher als andere schwer auszuführende und auch nicht absolut sichere Methoden der Bestimmung von salpetrigen Dämpfen in der Schwefelsäure.

Jod und Brom.

Ueber die Werthermittelung der im Handel vorkommenden Jodsorten ist eine Arbeit erschienen, die wir im Auszuge mittheilen. Der Urheber der Arbeit ist nach der einen Quelle J. A. Wanklyn[1]), nach der anderen G. Tissandier[2]). Man löst ein bestimmtes Gewicht des zu prüfenden Jods in wässriger Schwefligsäure und schlägt es dann, nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak, durch salpetersaures Silberoxyd nieder. Um hierdurch aber zuverlässige Resultate zu erhalten, müssen verschiedene Vorsichtsmaasregeln beobachtet werden. Das Abwägen des Jods muss in einem verschlossenen Glasröhrchen geschehen, wobei man sich überdies sehr zu beeilen hat. Nach Einbringen des Jods in die wässrige Schwefligsäure rührt man bis zum Auflösen desselben um und filtrirt, falls ein Rückstand bleibt, durch bedeckten Trichter in ein kleines Kölbchen. Hierauf setzt man zur Lösung eine hinreichende Menge kochendes destillirtes Wasser, fügt dann Ammoniak im Ueberschusse und hernach eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzu. Das Jodsilber bildet einen gelben Niederschlag, während mit vorhandenes Chlorsilber in Lösung geht. Der Niederschlag wird durch Decantiren mit heissem Wasser gewaschen, auf einem Filter gesammelt,

[redacted]

[redacted]

10 Proc. und sogar noch mehr betragen. Man bestimmt ihn gewöhnlich als Differenz, da sich die Feuchtigkeit durch Wärme nicht austreiben lässt, ohne dass sich gleichzeitig auch Jod verflüchtigt. Man kann das folgende Verfahren einschlagen, welches zwar nicht absolut genau, aber als Gegenprobe von Nutzen ist. Man wäge auf oben angegebene Weise 1 Grm. des zu prüfenden Jods ab, bringe dasselbe in ein enges, in Zehntel-Kubikcent. getheiltes Glasrohr, und giesse 20 Kubikcent. Schwefelkohlenstoff darüber; diese Flüssigkeit nimmt daher den Raum von 200 Theilstrichen ein. Hierauf schüttelt man das Rohr, bis alles Jod aufgelöst ist, indem man die Oeffnung mit dem Finger verschliesst. Dann lässt man das Rohr gut verkorkt 2—3 Stunden stehen. Das in der Probe enthaltene Wasser scheidet sich aus, und schwimmt auf dem Schwefelkohlenstoffe als schwach gelb gefärbte Schicht. Wenn diese den Raum zwischen zwei Theilstrichen des graduirten Rohres einnimmt, so beträgt ihr Volum einen Zehntel Kubicent., ihr Gewicht somit 0,1 Grm. Demnach enthält das geprüfte Jod, wenn zu dem Versuche genau 1 Grm. verwendet wurde, 10 Proc. Wasser. Folgende Zusammenstellung giebt die Zusammensetzung von fünf Jodsorten des Handels:

	1.	2.	3.	4.	5.
Jod	76,21	79,50	84,25	88,61	94,12
Chlor	0,88	0,71	0,92	0,52	0,30
Asche	1,11	1,02	0,80	0,72	0,40
Wasser	21,80	18,77	14,03	10,15	5,18
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Proben Nr. 3, 4 und 5 beziehen sich auf Jod von normaler Zusammensetzung; Nr. 1 und 2 enthalten eine Wassermenge, wie man sie nicht häufig in dem käuflichen Jod findet.

A. Morris[1]) (in London) liess sich (für Pellieux und Mazé-Launay) ein Verfahren der Darstellung von Jod und Brom patentiren, welches auf die Zersetzbarkeit der Lösungen der Salze dieser Elemente durch salpetrige Säure hinausläuft[2]).

Der Erstarrungspunkt des Broms ist in den chemischen Lehrbüchern sehr verschieden angegeben; nach Einigen soll er bei —7° C., nach Anderen bei —18 bis —25° liegen. Heinr. Baumhauer[3]) fand sich durch diese Verschiedenheit der Angaben veranlasst, den Erstarrungspunkt des Broms noch einmal zu bestimmen, und fand denselben bei —24,5° C. liegend. Das feste Brom bildet nicht eine bleigraue, sondern eine rothbraune, krystallinische Masse. Die Angabe, der Erstarrungspunkt liege bei —7,3° C., rührt wahrscheinlich von der Anwendung eines nicht trockenen Productes her, da die Gegenwart von Wasser durch Bildung von Bromhydrat den Erstarrungspunkt bedeutend erhöht.

---

1) A. Morris, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 736.
2) Vergl. Jahresbericht 1859 p. 170; 1868 p. 253; 1869 p. 221.
3) Heinr. Baumhauer, *Berichte der* deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 927; *Polyt. Centralbl. 1872 p. 137.*

Falières[1]) bespricht die Darstellung von reinem Bromkalium. Die Entfernung des Jods aus dem Bromkalium und überhaupt einem Bromür lässt sich am besten durch Kochen mit überschüssigem Bromwasser bewerkstelligen, wobei das Brom das Jod ersetzt und letzteres verflüchtigt wird, während das überschüssige Brom beim Eindampfen zur Trockne fortgeht. Zur sonstigen Reinigung des Broms giebt Verf. an, das Brom des Handels mit Bromkalium im schwachen Ueberschusse zu behandeln, wodurch das Brom von dem in ihm enthaltenen Chlor völlig befreit wird; dasselbe sinkt zu Boden und die überstehende Flüssigkeit enthält auch die übrigen, im käuflichen Bromkalium gefundenen Salze. Statt der stets unreinen Kalilauge schlägt Verf. vor, gereinigtes zweifach kohlensaures Kali bei Bereitung von Bromkalium zu benutzen.

Phosphor.

R. Fresenius und E. Luck[2]) analysirten einige Proben von käuflichem rothen Phosphor. Der käufliche amorphe Phosphor ist in der Regel nicht vollkommen rein. Er enthält sehr häufig eine kleinere oder grössere Menge von gewöhnlichem Phosphor, und indem dieser sich an der Luft allmälig oxydirt, bilden sich wechselnde Quantitäten von Phosphorsäure und phosphoriger Säure, durch welche die Handelswaare eine saure Reaction und feuchte Beschaffenheit erhält. Die Bestimmung dieser Oxydations- [illegible] bietet nun zwar keine besondere Schwierigkeit dar; anders aber ist

[redacted]

Gesammt-Phosphor	a) 93,37 Proc.	Mittel 93,30 Proc.
„ „	b) 93,24 „	
Gelber Phosphor	a) 0,532 „	„ 0,56 „
„ „	b) 0,580 „	
Rother Phosphor	a) 92,63 „	„ 92,63 „
„ „	b) 92,63 „	
Phosphorige Säure	a) 1,337 „	„ 1,308 „
„ „	b) 1,279 „	
Phosphorsäure	. . . .	0,880 „
Wasser und Verunreinigungen	. . . .	4,622 „
		100,000 Proc.

Lemoine[1]) bespricht die allotropischen Zustände des Phosphors. C. J. Rademaker[2]) fand in einer Probe Phosphor (woher? d. R.) in 100 Grm. desselben fast 1 Grm. Schwefelarsen (? d. Red.).

J. T. Way[3]) liess sich in England ein Patent auf die Darstellung von phosphorsaurem Natron geben. Das Patent umfasst die Bereitung sauren phosphorsauren Natrons durch Zersetzung von saurem phosphorsaurem Kalke mittelst schwefelsauren Natrons[4]), und Ueberführung solchen Phosphates durch Zusatz von Aetznatron oder Soda in das rhombische und das Triphosphat; ferner die Bereitung sauren phosphorsauren Natrons aus Chlornatrium mittelst Phosphorsäure, und Verwandlung des sauren Phosphates in die zwei andern Phosphate wie oben; Bereitung des Triphosphates durch Erhitzen des rhombischen Salzes mit Soda im Flammenofen.

B. Tanner[5]) (in New-Brighton) liess sich (in England) ein Patent auf die Darstellung von Superphosphat ertheilen, welche also lautet: „Phosphorsaurer Kalk wird nach einer der üblichen Weisen in Superphosphat übergeführt“! Irvine[6]) liess sich (für England) ein Patent auf die Fabrikation von Phosphaten ertheilen. Man behandelt die Knochen, die Koprolithen, die Apatite etc. mit Salzsäure, um den phosphorsauren Kalk zu extrahiren. Die Lösung wird zur Trockne verdampft und der Rückstand stark erhitzt, damit die Phosphorsäure oder das saure Calciumphosphat auf das durch die Einwirkung der Salzsäure entstandene Chlorcalcium einwirke. Man erhält auf diese Weise unlösliches Calciumtriphosphat, verunreinigt mit etwas Chlorcalcium und Chlormagnesium, das man durch Auswaschen entfernt.

C. Aeby[7]) bespricht die Constitution des phosphorsauren Kalkes der Knochen.

---

1) Lemoine, Bullet. de la soc. chim. 1872 Juillet—Septbr. p. 8; Chemic. News 1872 Nr. 644 p. 156.

2) C. J. Rademaker, American Journ. of Pharm. 1872 XLII p. 507; Vierteljahrschrift für pract. Pharm. 1872 XXI p. 136; Polyt. Centralbl. 1872 p. 201.

3) J. T. Way, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 301.

4) Vergl. Jahresbericht 1861 p. 197.

5) B. Tanner, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 227.

6) Irvine, Berichte der deutschen chem. Gese [illegible] p. 388; Bullet, de la soc. chim. 1871 Oct —Dec. p. 388 [illegible]

7) C. Aeby, Jou[illegible]

[redacted]

Herm. Vohl [1]) beschreibt eine Darstellungsweise **sehr hochgradiger (concentrirter) Superphosphate aus dem Mejillones-Guano.** Die Methode beruht auf der Aufschliessung des Mejillones-Guano's mit verdünnter Phosphorsäure, wodurch man beliebig 1 oder 2 Mol. Kalk gesättigt und so das basisch-phosphorsaure Salz in ein neutrales und schliesslich in ein saures Salz verwandelt, resp. Mischungen dieser beiden Salze herstellt. Um ein conc. Superphosphat mit 44—45 Proc. leicht assimilirbarer Phosphorsäure zu erhalten, werden 100 Gewichtstheile lufttrockenen Mejillones-Guano's mit 60 Gewichtstheilen Schwefelsäurehydrat zersetzt und die erhaltene wässerige rohe Phosphorsäure wird mit 200 Gewthln. lufttrockenen Mejillones-Guano's innig gemischt und wenn nöthig in bleiernen Pfannen, welche durch die abziehende Feuerluft des Dampfkessels in Sandbädern erwärmt werden, unter beständigem Umkrücken getrocknet. Soll das conc. Superphosphat 51—52 Proc. leicht assimilirbarer Phosphorsäure enthalten, so darf man mit der erhaltenen wässerigen Phosphorsäure nur 100 Gewthl. lufttrockenen Guano's mischen. In letzterem Falle zieht das Superphosphat gern Feuchtigkeit an, und kann nur in Fässern versendet werden. Die Darstellung dieser hochgrädigen gypsfreien conc. Superphosphate eignet sich nur für grössere Düngerfabriken, welche Dampfkraft in reichlicher Menge zur Verfügung haben. Die bei der Säuredarstellung abfallende Gypsmasse giebt einen vortrefflichen Streudünger für Klee- und Wiesendüngung ab.

[redacted]

Kohlensäure.

Th. Schloesing[1]) bestimmt die Löslichkeit des kohlensauren Kalkes in kohlensäurehaltigem Wasser[2]) bei variirendem Drucke. Er liess ein Gemenge von Luft und Kohlensäure während 6—7 Tage durch Wasser streichen, in dem kohlensaurer Kalk aufgeschwemmt war und analysirte sodann die Lösung. Er giebt die erhaltenen Resultate in folgender Tabelle wieder, in welcher die erste Reihe das Verhältniss der Kohlensäure zur Luft in dem angewendeten Gasstrom enthält. Die Versuche sind bei 10° angestellt.

	Gelöste CO^2 p. Liter in Grammen	Gelöster CO^3Ca p. Liter in Grammen
0,000504	0,06096	0,0746
0,000808	0,07211	0,085
0,00333	0,123	0,1372
0,01387	0,21836	0,2231
0,0282	0,3104	0,2965
0,05008	0,4085	0,36
0,1422	—	0,533
0,2538	1,0722	0,6634
0,4167	1,5005	0,7875
0,5533	1,8463	0,8855
0,7297	2,2698	0,972
0,9841	2,8642	1,086

Anderseits löst reines Wasser bei 16° 0,0131 Grm. kohlensauren Kalk und 1,9483 Gr. Kohlensäure. Durch Vergleichung dieser Resultate kommt der Verf. zu folgendem Resultate: kohlensäurehaltiges mit Calciumcarbonat gesättigtes Wasser enthält zu gleicher Zeit freie Kohlensäure, neutralen kohlensauren Kalk und saures Salz. Die Auflösung der freien Kohlensäure hat wie in reinem Wasser statt und entspricht dem Gesetz der Löslichkeit derselben. Der neutrale kohlensaure Kalk löst sich ebenfalls in derselben Proportion wie in reinem Wasser auf. Die Menge sauren Salzes hängt bei einer bestimmten Temperatur von der Spannung der Kohlensäure ab und lässt sich durch ein mathematisches Gesetz zusammenfassen, das der Verf. noch nicht mitgetheilt.

Die (wiederholt empfohlene) Verwendung des Spatheisensteines (Eisencarbonat) an Stelle des Magnesit's zur Kohlensäureentwickelung für Mineralwasser ist nach einer Notiz in den Ind.-Bl.[3]) vorläufig für die Praxis ungeeignet. Es entwickeln sich dabei so grosse Mengen von Schwefelwasserstoff, dass umfangreiche Reinigungsapparate erforderlich wären, die Entwickelung selbst geht sehr langsam von statten und die Preisdifferenz beider Mineralien spricht in Deutschland wenigstens nicht zu Gunsten des Eisencarbonat. Die vom Schwefelwasserstoff befreite Kohlensäure hat übrigens keinen bituminösen Beigeruch wie die aus gewöhnlicher Kreide entwickelte Kohlensäure.

---

1) Th. Schloesing, Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 646; Chem. Centralbl. 1872 p. 498; Chemic. News 1872 Nr. 660 p. 35.
2) Jahresbericht 1867 p. 208.
3) Deutsche Industriezeit. 1872 p. 178.

E. Geisenberger und G. Cherpit[1]) suchen die Kohlensäure als Triebkraft für Maschinen zu benutzen.

Graphit.

C. Bischof[2]) beschreibt eine analytische und pyrometrische Werthbestimmung der Graphite. Die Resultate dieser Untersuchungen sind folgende: 1. Bei den Graphiten ist, hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit als feuerfester Zusatz, die quantitative Ermittelung des Kohlenstoffes einerseits oder der Beimengungen andererseits nicht massgebend, unter der selbstverständlichen Voraussetzung, dass keine aussergewöhnlichen Differenzen (welche allerdings sehr bedeutend sein können) zwischen diesen Bestandtheilen obwalten. Weder die grössere oder geringere Menge des Kohlenstoffes, noch die der Beimengungen, selbst wenn erstere nach vorstehendem Beispiele 8 Proc. beträgt, ist entscheidend. 2. Vielmehr kommt es auf die Qualität der accessorischen Bestandtheile, resp. auf das Verhältniss der Thonerde zu den Flussmitteln an (welches, wenn ein umgekehrtes, wie bei den feuerfesten Thonen, um so beachtenswerther ist), nebst dem eventuell ergänzenden, dem der Thonerde zur Kieselsäure. 3. Die Beschaffenheit der Kohle, deren grössere oder geringere Unverbrennlichkeit, spielt eine Rolle mit; doch erst in zweiter Linie. Bei gleichen oder sehr ähnlichen Gesammtverhältnissen ist der Qualität des Kohlenstoffes ein Ausschlag beizumessen. 4. Die genaue chemische Analyse giebt in der Regel einen ganz bestimmten Anhalt wie sichere Führung. Wenn die Analyse gleichkommende, sich compensirende Werthe nachweist, so ist als praktisches Kriterium der pyrometrische Versuch zu Rathe zu ziehen. 5. Die Ausführung beider Untersuchungen, der analytischen wie pyrometrischen, wenn auch nicht immer beide unbedingt erforderlich sind, empfiehlt sich wegen der schliesslichen stetigen Controle. Eine Uebereinstimmung zwischen dem analytischen und pyrometrischen Resultate bildet die Probe der Richtigkeit, wie ein Nichtübereinstimmen unzweideutig auf Beobachtungsfehler schliessen lässt.

K. W. Zenger[3]) (in Prag) sucht mit der Fabrikation von Gas aus Steinkohlen die Gewinnung von Graphit zu verbinden. Ueber das Nähere siehe die Abhandlung.

F. A. Cairus[4]) benutzt Elliott's Methode zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Graphit und Anthracit[5]).

1) E. Geisenberger und G. Cherpit, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 594.

2) C. Bischof, Dingl. Journ. CCIV p. 139; Chem. Centralbl. 1872 p. 328; Seger's Notizbl. für Keramik 1872 2. Heft p. 145.

3) K. W. Zenger, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 395.

4) F. A. Cairus, American Chemist 1871 Oct. p. 140; Chemic. News 1872 Nr. 654 p. 271; Dingl. Journ. CCIII p. 470; Chem. Centralbl. 1872 p. 277.

5) Jahresbericht 1870 p. 9; 1871 p. 4.

III. Gruppe.

Chemische Präparate.

α) *Anorganische Präparate.*

Ammoniak und Ammoniaksalze.

Zur Darstellung von reinem Ammoniakgas empfiehlt Scheurer-Kestner[1]) gewöhnlichen Salmiakgeist mit Kaliumhydroxyd zu versetzen. Es tritt bald eine stürmische Gasentwicklung ein. 1 Th. Salmiakgeist mit 2 Th. festem Kaliumhydroxyd versetzt, giebt $^2/_3$ reines Ammoniak als Gas.

J. T. Smith[2]) (in London) liess sich für C. M. Tessié du Motay in England ein Patent geben auf die Darstellung von Ammoniak aus den Stickstoffverbindungen des Titans, welche bei hoher Temperatur mit Wasserstoff behandelt werden. Der Process wird dadurch continuirlich, dass man über die genannten Verbindungen abwechselnd Wasserstoff und Stickstoff leitet (Wie einfach! d. Red.). Der *Monit. scientif.*[3]) lässt die Gelegenheit nicht vorübergehen, Herrn Tessié du Motay und seiner Ammoniakdarstellung eins zu versetzen.

A. Croll[4]) gewinnt (nach einem französischen Brevet vom 29. März 1871) das Ammoniak aus ammoniakalischem Wasser dadurch, dass er durch dasselbe einen Strom erwärmter Luft oder überhitzten Dampf leitet und den Luft- oder Dampfstrom dann in eine Säure gehen lässt.

H. H. Stephens[5]) (in Glasgow) stellt (nach einem englischen Patente) schwefelsaures Ammoniak aus Harn da, indem er Harn zur Trockne eindampft, und das so (*sic.* ? d. Red.) enthaltene rohe schwefelsaure Ammoniak durch Niederschlagen mittelst Säure reinigt.

---

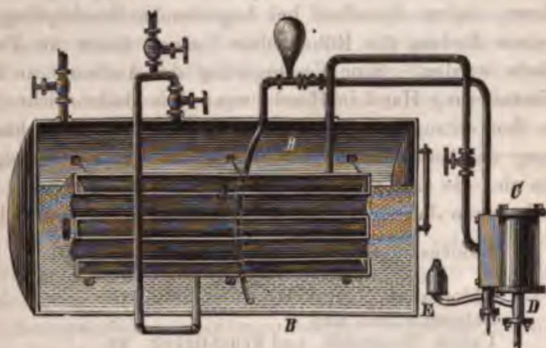
1) Scheurer-Kestner, Journ. de pharm. et de chimie 1872 (4) XL p. 3 by; Chem. Centralbl. 1872 p. 33.
2) J. T. Smith, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 395.
3) Monit. scientif. 1872 Nr. 363 p. 275.
4) A. Croll, Bullet. de la soc. chim. 1872 Oct. bis De[illegible]
5) H. H. Stephens, Berichte der deu[illegible] Ge[illegible], 541.

[redacted]

Neuerdings finden sich in technischen Zeitschriften, namentlich des Auslandes Erörterungen für und gegen das **Ammoniak als Motor**. Der „*American Artizan*“ bespricht die wie bekannt mit grosser Emphase angekündigte Erfindung in sehr kühler und ungläubiger Weise, das „*Iron age*“ bringt dagegen Urtheile von Gelehrten, die für die Verwendbarkeit des Ammoniaks als Bewegungskraft sprechen. Professor C. A. Joy[1]) von *Colombia College* beschreibt, nach der Zeitschrift für Eisen-Industrie, einen Apparat zur Condensirung von Ammoniak, und giebt seine Meinung in dem Sinne, dass Ammoniak sich mit Erfolg als Bewegungskraft verwenden lasse. Der Apparat ist sehr einfach, er besteht nur aus einem Aufnahme-Behälter zur Condensirung des Gases und einem Condensator für dessen Erhaltung und Wiedererzeugung, nachdem es seinem Zwecke gedient hat. Das Gas wird aus dem gewöhnlichen Ammoniak-Wasser gewonnen und vermittelst seines eigenen Druckes in einem Condensator, der in eine kühlende Mischung gestellt wird, flüssig gemacht. Der Aufnahme-Behälter, gefüllt mit flüssigem Ammoniak, gleicht der gegenwärtig zur Aufbewahrung der Kohlensäure für die Sodawasser-Anstalten benutzten Erfindung. Er ist mit Doppelschrauben und Krahnen versehen, so dass er an den Kolben, wo er arbeiten soll, befestigt werden kann. Das flüssige Gas kann in starken Behältern, die je nach der angewendeten Hitze einen Druck von 7—10 Atmosphären aushalten, auf Wagen transportirt und dem Bestimmungsorte zugeführt werden, gerade wie Sodawasser jetzt durch die Strassen gefahren wird. An jeder feststehenden Maschine ist ein mit kaltem Wasser gefülltes Gefäss angebracht, in [redacted]

moniakmaschine von Lamm (in New-Orleans). *A* (Fig. 22) ist ein Kessel aus starkem Eisenblech, der in einem zweiten Kessel *B* eingeschlossen ist. *A* wird durch das Rohr *E* mit verdichtetem flüssigem Ammoniak gefüllt, das bei der Inbetriebsetzung der Maschine eine Spannung von 9—10 Atmosphären haben soll. Der Kessel *B* wird durch das Rohr *F* mit Wasser, das zuvor bis zu derjenigen Temperatur (in der Regel 30⁰) erwärmt wurde, die erforderlich ist, um das tropfbarflüssige Ammoniak im Kessel *A* in ausdehnsames zu verwandeln, gefüllt. Diese Verwandlung erfolgt bei den bekannten Eigenschaften des Ammoniaks unter bedeutender Wärme- und Kraft-Entwickelung, welche Kraft-Aeusserung mittelst des Rohres *G* auf einen Kolben in den Cylinder *C* übertragen wird, und so die Rotation der Trieb-

Fig. 22.



räder vermittelt. Die Steuerung in dem Cylinder *C* ist dieselbe wie die einer Dampfmaschine. Durch die Steuerung wird das Ammoniak-Gas, das während der oben beschriebenen Bewegung nur wenig von seiner Wärme verloren haben kann, mittelst des Rohres *H* in den äusseren Kessel *B* zurückgeführt, wo es seine höhere Temperatur an das dort befindliche Wasser abgiebt. Als die eigentlich ausdehnende und Bewegung veranlassende Ursache ist somit die Wärme des im äusseren Kessel befindlichen Wassers zu betrachten; welche Wärme während der Thätigkeit der Maschine aber nicht abnimmt, sondern durch das zurückströmende erwärmte Ammoniakgas vergrössert wird. Eine grosse Schwierigkeit bei der Anwendung von Ammoniak-Maschinen liegt in der hermetrischen Abschliessung derselben von der Atmosphäre. Ammoniakgas hat einen sehr scharfen Geruch und erschwert auch schon in kleinen Mengen das Athmen, so dass seine Ausströmung beim Betriebe von Strassen-Bahnen sorgfältigst hintangehalten werden muss. Lamm erreicht das durch die Stopfbüchse, die aus dem höher gelegenen Reservoir beständig mit Oel gefüllt wird, welches wohl gleich anfänglich, aber noch mehr sobald es anfängt, sich zu verseifen, eine von dem Gase schwer zu durchdringende Schichte bildet.

Kalisalze.

E. Pfeiffer[1]) schildert die Verarbeitung der Rübenasche in der Melassebrennerei. Derselbe, ohne jedoch der vorhandene Literatur die erforderliche Beachtung zu schenken[2]), war in den Jahren 186 und 1865 in einer grossen Melassebrennerei Nordfrankreichs beschäftigt die zugleich auch die Raffinerie der Rübenaschen, sowie die Fabrikation vo Conversionssalpeter aus Producten der Rübenaschen in sehr bedeutende Maassstabe betrieb. Die Rübensachen werden durch Verdampfen der, nac dem Abdestilliren des aus dem Zucker entstandenen Alkohols, resultirende Flüssigkeiten und Calcination des Rückstandes gewonnen. Die Zusammen setzung dieser Rübenaschen variirt je nach dem Boden, zugleich aber noc mit den Jahren, indem dieselben bei beginnender Erschöpfung oder doc Ermattung eines Bodens für Rübencultur immer ärmer an Potasche un reicher an Soda werden. Eine Verringerung der Ausbeute an Zucker geh mit dieser Veränderung Hand in Hand, wenn dem Boden nicht eben ein Er satz für die ihm entzogenen Salze geboten wird. Endlich hängt die Zu sammensetzung der Rübenaschen auch noch von der Verfahrungsweise un den Zuthaten ab, die eine solche Fabrik in Anwendung bringt. Im Mitte war dieselbe in jenen Jahren für die Rübenaschen Nordfrankreichs[3]):

Kohlensaures Kali	30 Proc.
,, Natron	20 ,,
Chlorkalium	18 ,,

[redacted]

stand, dass noch im Jahre 1862 in jener Fabrik die obenerwähnten Potaschenlaugen durch Zusatz von einer concentrirten Lösung von spanischem Steinsalz auf Chlorkalium verarbeitet wurden. Die entstandene Soda wurde während des Eindampfens herausgefischt und das Chlorkalium krystallisirte dann beim Erkalten der concentrirten Lauge. Als Verf. hinkam, wurde hingegen der Salpeter dort mittelst des in den Rübenaschen natürlich enthaltenen Chlorkaliums gebildet. Dieses Produkt enthielt noch etwa 10—12 Proc. schwefelsaures Kali, sowie eine geringe Menge kohlensaure Alkalien, die durch Zusatz von Chlorcalcium und Salzsäure in entsprechendem Verhältnisse in Chlorüre übergeführt wurden, damit man nur Kochsalz als Nebenprodukt erhielt. Zu gleicher Zeit wurden nun auch die Potaschenlaugen von 60° Aräom. B. durch Eindampfen mit einem nahezu gleichen Volumen einer gesättigten Lösung von Chilisalpeter direct auf Kalisalpeter verarbeitet. Kohlensaures Natron wurde während der Eindampfung gezogen und der Salpeter krystallisirte während des Erkaltens der abgeheberten Laugen. In den Mutterlaugen sammelte sich allmälig das Chlornatrium, sowie etwas schwefelsaures Kali, so dass während des späteren Eindampfens ein Gemisch von etwa 52—54 Proc. Chlornatrium, 30—32 Proc. Soda und 10 Proc. schwefelsaures Kali herausfiel, das unter dem Namen *Soude bas degré* in den Seifenfabriken eine Verwendung fand. Diese Mutterlaugen kamen endlich an eine Grenze, wo ihre weitere Eindampfung über freiem Feuer höchst gefährlich wurde, da durch die gleichzeitige Anwesenheit von salpetersauren Salzen[1]) und Schwefelcyanverbindungen das geringste Anbrennen die augenblickliche Explosion der ganzen Masse zur Folge hatte. Das Schwefelcyankalium[2]), das ja einen Bestandtheil verschiedener frischer Theile von Cruciferenpflanzen ausmacht, findet sich zum grossen Theil schon als solches in den rohen Rübenaschen. In jener Mutterlauge fand Verf. durch Bestimmung des Schwefels und des Kalis einen Gehalt von 33,34 Proc. (? d. R.) Schwefelcyanalkalien. Daneben fanden sich noch salpetersaures Salz, Chlorüre, ferner Jod- und Bromverbindungen und eine Quantität *Rubidium*[3]), die einem Gehalte von 0,75 Proc. Chlorrubidium entsprach.

C. Crocford[4]) (in Holywell) stellt (nach einem englischen Patente) Aetzkali in folgender Weise dar: Bleioxyd löst man in Aetzkalilauge und setzt nun Schwefelkalium hinzu, dessen Kalium in Aetzkali übergeht, während das Bleioxyd als Schwefelblei niederfällt.

Tessié du Motay[5]) liess sich (in England) ein Patent auf die „Wiedergewinnung von Kali und Natron" ertheilen. Das Patent und seine Zusätze beziehen sich auf die Wiedergewinnung des Kalis, Natrons

---

1) Vergl. Evrard, Jahresbericht 1863 p. 304.

2) Vergl. die Arbeiten von H. Schwarz, Jahresbericht 1857 p. 126; 1862 p. 270.

3) Das Rubidium wurde bekanntlich 1862 schon von Lefebvre als Bestandtheil der Rübenaschen nachgewiesen. Vergl. Jahresbericht 1862 p. 256.

4) C. Crocford, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 161.

5) Tessié du Motay, *Berichte der deutschen* chem. Gesellschaft 1872 p. 739.

und der organischen Stoffe aus der Seife, welche zum Reinigen, Entfetten u. s. w. der Fasern, der Wolle und Seide gedient haben. Die Seifenrückstände werden mit kohlensaurem Kalk, Baryt oder Magnesia versetzt und Kohlensäure hindurchgeleitet; unter diesen Umständen schlagen die doppelkohlensauren Salze organische Stoffe und sonstige Unreinigkeiten nieder. Man dampft die Flüssigkeit ein oder man versetzt sie mit Barythydrat, welches die letzten Reste fremder Stoffe fällt und man hat alsdann eine Lösung von kaustischen Alkalien. In einem bestimmten Momente des Processes bedient sich der Erfinder einer Säure, um die Abscheidung der harzartigen Stoffe zu beschleunigen und in gewissen Fällen setzt er Schwefelnatrium, -Calcium oder Baryum und Kalk oder Eisenoxyd hinzu und leitet sodann Kohlensäure ein. Die ausgefällten Schwefelmetalle reissen die humusartigen Substanzen mit nieder.

E. Dollfus[1]) liefert Beiträge zur Kenntniss der Kaliindustrie, die indessen nur Bekanntes und im Jahresbericht bereits ausführlich Besprochenes enthalten.

F. Michels[2]) giebt statistische Notizen über die Stassfurter Salzindustrie, Im Jahre 1870 wurden von Stassfurt an Düngesalzen und Fabrikaten der chemischen Fabriken (excl. Steinsalz und Lecksteine) versendet:

2036827 Ctr. gegen 1264200 Ctr. in 1869, also Zuwachs 61 Proc.

Davon sind 960055 Ctr. Fabrikate der chemischen Fabriken für technische Zwecke (Chlorkalium, schwefelsaures Kali, Kie-

[redacted]

	825039	Ctr.	Export via Schönebeck-Hamburg, Bremen und Lübeck,
	477511	,,	blieben in der Provinz Sachsen und in Anhalt,
	118087	,,	gingen nach dem Königreich Sachsen und nach Oesterreich,
	205105	,,	gingen nach der Provinz Schlesien und Posen,
	70397	,,	gingen nach der Provinz Brandenburg,
	93532	,,	gingen nach der Provinz Pommern und Preussen,
	38743	,,	gingen nach Braunschweig, Hannover und Oldenburg,
	161492	,,	gingen nach der Rheinprovinz, Westphalen incl. Nordfrankreich und Niederlande,
	19874	,,	gingen nach Hessen, Thüringen etc.,
	4300	,,	gingen nach Baden,
	4720	,,	gingen nach Bayern,
	18027	,,	gingen nach Mecklenburg, Schleswig-Holstein etc.,
Summa	2036827	Ctr.	wie oben.

Die Gesammtbeförderung der beiden Salzwerke (des königl. preussischen und herzogl. anhaltischen) betrug im Jahre 1870:

	5376356	Ctr.	Kalisalze (Carnallite),
	405553	,,	Kainite und harte Salze,
Summa	5781909	Ctr.	

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, welche Bedeutung die Stassfurter Salzindustrie schon erreicht hat. Wie der Salztransport sich sehr bedeutend gehoben hat, so ist es auch mit dem von Kohlen etc.

Kochsalz.

A. Patera[1]) machte Studien über den Salzsiede-Process. — Die Versuche des Verf's. streben nach der Lösung folgender Aufgaben: 1) Es soll ein Speisesalz dargestellt werden, welches weniger mit den sogenannten Nebensalzen verunreinigt ist. 2) Es ist dahin zu trachten, die Menge der Nebenprodukte möglichst zu vermindern, und dieselben in einer solchen Form zu erhalten, dass sie ohne oder nur mit geringen Nacharbeiten und ohne Collision mit dem Monopole als Handelswaare abgesetzt werden könne. 3) Es soll mit der Erreichung dieser beiden Zwecke keine Erhöhung, sondern vielmehr eine Herabsetzung der Gestehungskosten pr. Ctr. Speisesalz eintreten. Verf. hält die Lösung dieser Aufgaben sowohl in technischer als ökonomischer Hinsicht für möglich, ohne in den bestehenden Einrichtungen bei den Salinen wesentliche und störende Abänderungen zu machen.

Aimé Girard[2]) berichtete über die Fabrikation des Seesalzes in Portugal und führte einige Analysen verschiedener Sorten an. Trotz der Unvollkommenheit des dort angewandten Reinigungsprocesses enthält

1) A. Patera, Oesterreich. Zeitschrift für Berg- u. Hüttenwesen 1872 XX p. 289; Chem. Centralbl. 1872 p. 632.

2) Aimé Girard, Compt. rend. LXXIV p. 1123; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 432; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1872 p. 207; Chem. Centralbl. 1872 p. 473.

das erhaltene Salz dennoch 94—97 Proc. NaCl und ist verhältnissmässig arm an Chlormagnesium. Die Teiche, in denen das Verdampfen stattfindet, bedecken sich auf dem Boden mit einer Seepflanze, welche eine filzartige Schicht bildet, und Girard erklärte den geringen Magnesiumgehalt durch eine grössere Diffusionsgeschwindigkeit des Chlormagnesiums durch diese poröse Schicht. Er hat in der That durch Versuche nachgewiesen, dass Kochsalz langsamer diffundirt als Magnesiumchlorid.

Jul. Frühauf[1]) (in Berlin) spricht sich über die Salzindustrie und über die Salzsteuer in folgender Weise aus: „Seit den letzten 20 Jahren hat die chemische Industrie in Deutschland einen ungeheuern Aufschwung genommen. War die Salzindustrie schon seit den fünfziger Jahren zu rascher Bedeutung gekommen, so gewann sie durch Aufschliessung des Stassfurter unermesslichen Lagers und das coulante Entgegenkommen der k. preussischen Regierung eine geradezu rapide Entwickelung. Diese hocherfreuliche Erscheinung legte der volkswirthschaftlichen Agitation nur um so mehr die Pflicht auf, den Kampf gegen die Steuer auf das Salz fortzusetzen. Wohl in allen Kreisen war die Ueberzeugung fest, dass diese alte Accise fallen müsse, fallen werde; es handelte sich seit lange in Wahrheit nur noch um den Eintritt des Termins der Aufhebung. In letzter Zeit wurde nun noch dazu ein gewaltiges Salzlager um das andere aufgeschlossen, sowohl im Norden als im Osten Deutschland (in der Mark zu Sperenberg und in Holstein zu Seegeberg), von solcher Mächtigkeit, dass, wie berichtet wurde, Deutschland eigentlich fast die ganze Welt mit Salz versorgen könne. Auch aus anderen Kreisen gewann die Agitation jetzt mehr und mehr Zuzug, die Conservativen traten kräftig mit ein, so dass wir heute fast mit Gewissheit die nächste Reichstagssession als diejenige bezeichnen können, in welcher diese von Wissenschaft wie Erfahrung als verwerflich bezeichnete Steuer, vom Finanzminister die schlechteste aller Steuern genannt, fallen wird. Ist man wirthschaftlich übrigens ganz objectiv, so findet man unschwer unter den indirecten, durch das Schutzzollsystem auferlegten Steuern noch andere, die entschieden ebenso nachtheilig wirken (wie man denn im Allgemeinen doch bisweilen einen Blick auch auf das Ausland thun sollte; man würde dann finden, dass unser bisheriges Steuersystem, so mangelhaft es auch ist, doch noch immer einen Vergleich aushält). Was in neuerer Zeit die Angriffe auf die Salzsteuer stärker gemacht hat, ist namentlich der Umstand, dass sie als Kopfsteuer sich erweist, die also die ärmeren Classen weit mehr trifft als die wohlhabenden, abgesehen davon, dass erstere mehr Salz consumiren, weil die niederen Qualitäten von Fleischwaaren immer stärker gesalzen sind. Wir sind heute schon durch die sociale Frage und die wachsende Agitation unter den arbeitenden Classen empfänglicher denn je für ausgleichende Steuergerechtigkeit, an deren segensreichen Folgen im Uebrigen ja jede Classe der Staatsgemeinschaft zu ihrem Theile participirt."

„Die chemische Industrie und eine ganze Reihe von Gewerben haben das grösste Interesse an der Aufhebung der Steuer. Wir wollen hierüber

[1]) Jul. Frühauf, Deutsche Industriezeit. 1872 Nr. 25 p. 241.

nur einige kurze Bemerkungen geben. Bekanntlich wird in der Sodafabrikation aus Kochsalz und Schwefelsäure zuerst Glaubersalz, und aus diesem durch Glühen mit Kohle und Kalk Soda dargestellt. England verarbeitete vor 10 Jahren etwa 3 Mill. Ctr. Salz jährlich zu Glaubersalz und Soda, Frankreich 1 Mill., die Zollvereinsstaaten $^1/_2$ Mill. Ctr., was sich jetzt wohl verdoppelt haben mag. Trotz des Schutzzolles auf Soda werden doch noch mindestens 20,000—30,000 Ctr. Soda jährlich in Deutschland eingeführt. Aus 58 Pfd. Kochsalz erhält man theoretisch 53 Pfd. calcinirte Soda, die Praxis erfordert $1^2/_3$—$1^1/_2$ Ctr. Salz auf 1 Ctr. hochgrädiger Soda. Nun hat der englische Fabrikant den Ctr. Kochsalz um das 4- bis 5fache, die Kohle etwa um das Drittel billiger. Es beläuft sich daher für den deutschen Sodafabrikanten der Mehrbetrag der Kosten für Kochsalz und Kohlen allein auf mehr als 1 Thlr. pro Ctr., also mehr als der Schutzzoll beträgt. Nun kommt noch dazu, dass auch der Ctr. Schwefel wegen des Transports und wegen der in England billigeren Schwefelkiese u. s. w. den deutschen Fabrikanten um 20—30 Sgr. mehr kostet als den englischen; auf 3 Ctr. calcinirte Soda wird aber mehr als 1 Ctr. Schwefel verbraucht. Unter diesen Umständen darf man sich nicht wundern, wenn die englische Soda den Schutzzoll und Transport erträgt und mit der deutschen noch immer concurriren kann. Wenn gleichwohl die deutschen Fabrikanten in der Ausfuhr der feinern Sorte weisser raffinirter Soda und von Chlorkalk, welcher mit Hilfe der bei der Sodafabrikation als Nebenprodukt erhaltenen Salzsäure dargestellt wird, nach Nordamerika und der Schweiz mit Erfolg den englischen Erzeugnissen Concurrenz gemacht haben, so ist dies ein Beweis, welche Ueberlegenheit die deutsche Fabrikation besitzen könnte, wenn sie unter gleichen Bedingungen mit der englischen das Mitwerben aufzunehmen hätte. Mit der Fabrikation von Glaubersalz und Soda hängt unmittelbar die Glasfabrikation zusammen. Jede Vertheuerung von Glaubersalz und Soda hat eine Vertheuerung des Glases zur Folge, welches aus Soda, Quarzsand und Kalk, und in neuerer Zeit auch mit Hilfe von Glaubersalz dargestellt wird. Auch der uralten deutschen Glasfabrikation ist durch die Salzregalität und die Salzsteuer das Mitwerben auf dem Weltmarkte erschwert. Weiter ist auch die Seifenfabrikation, einer der wichtigsten Industriezweige, bekanntlich direct oder indirect an das Kochsalz gewiesen. Von ganz besonderer Wichtigkeit ist billiges Kochsalz für die Gerberei. In England werden die Häute sorgfältig gesalzen. Der Vorzug, welcher den überseeisch zu uns gelangenden Wildhäuten gegeben wird, mag theilweise davon herrühren, das sie eingesalzen in den Handel kommen. Rossleder aus der Düngerfabrik einer Schlächterei, welches mittelst Viehsalz conservirt war, soll in Deutschland oft mit 8—10 Proc. über den Marktpreis bezahlt worden sein. Wenn in Deutschland die Häute schlechter conservirt und getrocknet werden, als in England, wenn das Leder, welches aus solchen Häuten gewonnen wird, selbst bei sonst in Deutschland durchschnittlich vorzüglichen Gerbeverfahren nicht selten einen geringeren Preis hat, so ist dies wesentlich den hohen Salzpreisen zuzuschreiben."

„Nun, heut sind wir endlich so weit, die Aufhebung der Steuer zuge-

gesagt erhalten zu haben. Unter dem Beifall des Reichstages kündigte der Vertreter des Bundesrathes an, dass, wenn einmal die Salzsteuerfrage regulirt werden solle, dann die gänzliche Aufhebung einer blos theilweisen Ermässigung vorzuziehen sei. Die Politik der Reichsregierung beabsichtigte sicherlich hierbei nicht blos parlamentarischen Beifall zu erlangen, sondern verfuhr durchaus staatsmännisch, indem sie sehr gut den künftigen Widerstand gegen eine wesentliche Erhöhung der Tabakssteuer im linken Flügel der liberalen Partei voraussieht. In Steuersachen würden vielleicht die meisten Reichstagsabgeordneten jede Steuerbefreiung gern acceptiren, nur ohne Compensation! Es sind aber, selbst rein politisch angesehen, die Zustände unsers jungen Reiches noch gar nicht darnach angethan, eine Schwächung der Steuerquellen zu ertragen, weder die äusseren, noch die inneren Zustände. Die Reichsregierung bedarf also einer Handhabung, resp. eines Druckes durch eine bedeutende von ihr angebotene Concession, um die Tabakssteuererhöhung durchzusetzen. Andererseits ist ernstlich gar nicht zu denken an die Möglichkeit einer Einführung des Tabakmonopols. Wir kennen recht wohl die enormen Summen, welche die französischen, italienischen, österreichischen, russischen und amerikanischen Finanzen aus demselben ziehen, und geben gern zu, dass diese in ihrem schillernden Glanze zu dem Wunsche verführen können, dem Beispiele dieser Staaten zu folgen. Gerade aber weil wir, als ehemaliger Steuerbeamter, aus der genauern Kenntnis der deutschen Tabakindustrie wissen, wie dieselbe bei uns unter der Freiheit sich so gänzlich anders entwickelt und wie sie zu ihrer heutigen Höhe sich emporgeschwungen hat, und ferner, weil ohne Gewaltmassregeln schlimmster Art gar nicht an die Einführung des Monopols zu denken ist, eben deshalb müsste man die conservative Partei mahnen, doch durch Aufnahme und Wiederholung des Monopolantrages die Reform der Salzsteuer und die Tabaksteuererhöhung nicht zu erschweren oder gar auf Zeit zu verhindern. Wir hoffen schliesslich, dass, wenn die Vorlage in der nächsten Reichstagssession (1873) gemacht wird, die gemässigten Elemente auf beiden Seiten eingedenk sein werden des gerade in Finanzsachen wahren Wortes, dass bei uns alle Fortentwickelung auf Compromissen beruht, das Bessere aber (oder für besser Gehaltene) oft der Feind des Guten wird; wir hoffen, dass dann die verwerfliche Salzsteuer für immer zu Grabe getragen und die volkswirthschaftlich sehr wohl vertheidigungsfähige, für unsere ganze künftige Steuerreform und steuerliche Ausgleichung präjudiziell wichtige Steuererhöhung auf Tabak angenommen werden wird. Was man gegen diese Erhöhung vorzubringen pflegt, ist zu einem guten Theil hohle Phrase, die sich gern den Anschein gefühlvoller Interessenwahrnahme der ärmeren Classen giebt, in Wahrheit aber sich als Unkenntnis, oder als Parteimanöver, oder, noch schlimmer, als Vertretung der Tabakhändler und -Fabrikanten kennzeichnet."

Ueber die Produktion und Consumtion von Salz im Deutschen Reiche[1]) bringt der „Berggeist" folgende Mittheilungen.

---

[1]) Berggeist 1871 Nr. 78 (daraus in Polyt. Centralbl. 1871 p. 1514; Hess. bl. 1871 p. 23).

Im Verlauf des letzten Jahrzehnts hat Deutschlands Salzproduktion durch die Aufdeckung mächtiger Steinsalzlager eine so erhebliche Zunahme erfahren, dass das Deutsche Reich nicht nur im Stande ist, durch dieselben seinen eigenen Bedarf vollständig zu decken, sondern auch an das Ausland erhebliche Mengen Salz abgeben kann, während früher viel mehr von dort bezogen, als dahin ausgeführt wurde. Nach den amtlichen Tabellen für die Jahre 1860—1869 folgt im Nachstehenden eine Uebersicht der Produktion des Zollvereins an Steinsalz und weissem Kochsalz.

	Steinsalz:	weisses Kochsalz:	Zusammen:
1860	1,023346 Ctr.	5,041576 Ctr.	6,064922 Ctr.
1861	1,101371 ,,	5,416595 ,,	6,517966 ,,
1862	1,702658 ,,	5,606655 ,,	7,309313 ,,
1863	2,712509 ,,	5,560120 ,,	8,272629 ,,
1864	4,093753 ,,	5,667613 ,,	9,761366 ,,
1865	3,403424 ,,	5,724169 ,,	9,127593 ,,
1866	4,800459 ,,	5,619346 ,,	10,419805 ,,
1867	5,519486 ,,	5,563766 ,,	11,083252 ,,
1868	6,377325 ,,	5,339031 ,,	11,716356 ,,
1869	7,107830 ,,	5,612485 ,,	12,720315 ,,

Im Allgemeinen ergiebt sich hiernach von 1860—1869 eine Zunahme der gesammten Salzproduktion um 110 Proc., wobei hauptsächlich die um 594 Proc. stärkere Förderung von Steinsalz in Betracht kommt, wogegen die Kochsalz-Produktion nur unerheblich gestiegen ist. Während im Jahre 1860 das Steinsalz mit 16,9 Proc. und das Kochsalz mit 83,1 Proc. an der Gesammt-Produktion participirte, stellen sich die bezüglichen Verhältnisszahlen für 1869 auf 56,0 und 44,0 Proc.

Steinsalz ist im Jahre 1869 nur in Preussen, Anhalt, Bayern und Württemberg auf sieben Werken, welche zusammen 1387 Arbeiter beschäftigten, gefördert worden. In Preussen lieferten drei Werke 3,558995 Ctr., wovon allein 3,261200 Ctr. auf Stassfurt treffen, während die Werke bei Erfurt und Stetten (in Hohenzollern) 250605 Ctr. und 47190 Ctr. producirt haben. Das in der Nähe Stassfurts belegene anhaltinische Steinsalzwerk Leopoldshall lieferte 2,621699 Ctr. Steinsalz, während in Bayern Berchtesgaden 129935 Ctr. und in Württemberg die Werke zu Wilhelmsglück und Friedrichshall zusammen 797201 Ctr. förderten. Der Werth des im Jahre 1869 gewonnenen Steinsalzes belief sich am Ursprungsorte auf überhaupt 1,065502 Thlr. oder im Durchschnitt auf 4 Sgr. 6 Pf. für den Centner.

Kochsalz wird mit Ausnahme von Sachsen, Oldenburg und Luxemburg in sämmtlichen Zollvereinsstaaten gewonnen. Im Jahre 1869 standen 58 Salinen im Betriebe, welche mit 2977 Arbeitern 5,612485 Ctr. Kochsalz im Werthe von 2,471882 Thlr. producirten, so dass also der Durchschnittswerth für 1 Ctr. am Ursprungsorte 13 Sgr. 2,5 Pf. betragen hat. An der angegebenen Produktion waren 33 preussische Salinen mit 3,400386 Ctrn. (Werth 1,437575 Thlr.) oder 60,5 Proc. betheiligt. Es lieferten namentlich im Oberbergamtsbezirk Halle vier Salinen 1,895476 Ctr. (Werth 746857 Thlr.), davon allein die Saline Schönebeck 1,125000 Ctr.

(Werth 422125 Thlr.) oder fast den fünften Theil der Gesammtproduktion des Zollvereins, ferner in den Oberbergamts-Bezirken Dortmund sechs Salinen 380238 Ctr. (Werth 199145 Thlr.), Bonn sechs Salinen 260098 Ctr. (Werth 126819 Thlr.) und Clausthal 17 Salinen 864564 Ctr. (Werth 364754 Thlr.), während im Oberbergamtsbezirk von Breslau, welcher die Provinzen Schlesien, Preussen und Posen umfasst, Salz nicht gewonnen worden ist. Von den übrigen deutschen Staaten producirten: Bayern auf vier Salinen 838218 Ctr. (Werth 383185 Thlr.), Württemberg auf fünf Salinen 420017 Ctr. (Werth 180007 Thlr.), Baden auf zwei Salinen 298547 Ctr. (Werth 164996 Thlr.), Hessen auf drei Salinen 243210 Ctr. (Werth 117806 Thlr.), Thüringen auf sieben Salinen 279943 Ctr. (Werth 129853 Thlr.), Mecklenburg auf einer Saline 25912 Ctr. (Werth 10796 Thlr.), Braunschweig auf einer Saline 57006 Ctr. (Werth 21851 Thlr.), Anhalt auf einer Saline 28329 Ctr. (Werth 13006 Thlr.) und Lippe auf einer Saline 20927 Ctr. (Werth 12807 Thlr.)

Im Jahre 1869 sind aus dem Zollverein im Ganzen 1,444865 Ctr. Salz nach dem Ausland exportirt worden, und zwar u. A. nach Hamburg 1,003316 Ctr., nach Oesterreich 154291 Ctr., nach Bremen 129559 Ctr., nach den Niederlanden 90405 Ctr., nach der Schweiz 18071 Ctr., ostseewärts 8353 Ctr., über Geestemünde 38815 Ctr. Dagegen sind 1,060580 Ctr. Salz vom Auslande eingeführt und davon 837945 Ctr. zum Satze von 2 Thlr. für den Centner verzollt worden, während der Rest nach erfolgter Denaturation zollfrei eingelassen worden. Von der verzollten Menge gingen [redacted]

senden. „Mit Vergnügen auf Ihren, in Ihren geschätzten Zeilen vom 7. Januar ausgesprochenen Wunsch um Mittheilung weiterer Details über Salpeter- und Jodbereitung eingehend, sende Ihnen heute ein möglichst kurz gefasstes Referat über die Salpeterbereitung, mir ein solches über Jodfabrikation für später vorbehaltend. Aus meinem letzten Schreiben erhellt die Lage der peruanischen Salpeter-Terrains vollkommen und bleibt mir noch übrig, einige Worte über die Fundorte des salpeterhaltigen Minerals einzuschalten. Dieses Mineral (Caliche) findet sich in Schichten von 25 Centim. bis $1\frac{1}{2}$ Meter Stärke, oft tief, oft weniger tief lagernd und nur in wenigen Fällen zu Tage tretend. Die überliegende Schicht, deren durchschnittliche Stärke etwa $\frac{1}{2}$—$\frac{3}{4}$ Meter beträgt, an manchen Stellen aber eine Stärke von 2 Meter erreicht, besteht meistentheils aus einem harten Conglomerate von Sand, Feldspath, Phosphor etc. und führt den Namen „Costra". Von dieser oberen Rinde wird das salpeterhaltige Mineral am Fundorte möglichst befreit, um dasselbe so rein wie thunlich zur Versiedung zu bringen. Ueber die verschiedenen Arten des hier vorkommenden Minerals, ihren physikalischen Eigenschaften, sowie ihren Gehalten an $NaNO_3$ und NaCl nach, gab ich Ihnen in meinem Letzten Aufschluss. Ausser diesen beiden Verbindungen enthält der Caliche nach Na_2SO_4, $CaSO_4$, KNO_3, KJO_3, $MgCl_2$ etc., sowie unlösliche Erdtheile und organische Substanzen (u. A. Guano) eingesprengt.

Wie die Gehalte des salpeterhaltigen Minerals an $NaNO_3$ und NaCl auf kleine Distanzen wechseln, mögen die folgenden Analysen, die ich mit Proben von Caliche aus Fundorten, welche sämmtlich zu einer und derselben Siederei gehören, anstellte:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
$NaNO_3$.	68,76 %	69,50 %	48,20 %	60,42 %	68,93 %	49,11 %	74,33 %
NaCl . .	29,30 „	27,70 „	24,40 „	23,80 „	27,10 „	39,90 „	20,50 „

Die Proben I, II, V und VII waren Fundorten entnommen, welche ein sehr weisses, reines Mineral, dass sich fast vollkommen in Wasser auflöste, lieferten, die Proben III, IV und VI stammten von mehr oder weniger braunem Mineral her.

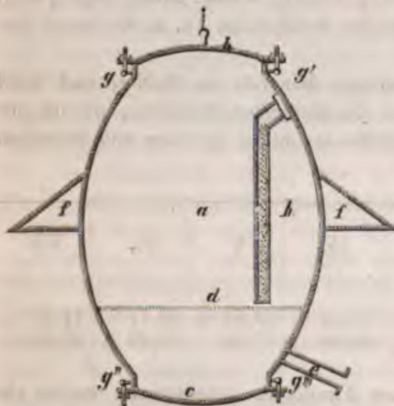
Das salpeterhaltige Mineral gelangt auf Wagen, welche durch Maulthiere gezogen werden, nach der Siederei. Hier wird dasselbe zunächst zerkleinert, eine Operation, welche mit wenigen Ausnahmen wo das Zerkleinern von Arbeitern mit Hämmern geschieht, durch Brechmaschinen ausgeführt wird. Die Brechmaschine, wie solche hier Anwendung findet, besteht im Wesentlichen aus einer Kurbelwelle nebst Kurbel, welche, durch die Dampfmaschine in Bewegung gesetzt, einen horizontal liegenden keilförmigen Block hebt und senkt, an dessen breitem Ende ein senkrecht stehender Block von $1\frac{1}{2}'$ Breite und 3'' Stärke angebracht ist, welcher den Bewegungen des horizontal liegenden folgt, also Bewegungen nach vorwärts und rückwärts

um seine am oberen Ende befindliche Unterstützungswelle in verticaler Ebene macht.

Diesem Blocke gegenüber befindet sich eine etwas geneigt liegende, starke Eisenplatte, gegen welche die Vorwärtsbewegung des verticalen Blocks aufgeführt und wodurch die von oben eingeführten grossen Stücken zerquetscht werden und bei der Rückwärtsbewegung als kleine Stücke fast ganz gleicher Grösse unten herausfallen.

Das zerkleinerte Rohmaterial wird nun in die Siedekessel gebracht, diese sind theils offene viereckige eiserne Behälter von 16′ Länge 6′ Breite und 6′ Höhe, theils geschlossene Kessel, denen man die Form von Eiern gegeben hat. In der Zeichnung (Fig. 23) ist ein solcher geschlossener Kessel im Durchschnitte dargestellt. *a* ist der Kessel, eiförmig, und aus Eisenplatten von $^5/_8$″ Stärke znsammengenietet; oben und unten sind die Platten grade aufgebogen und durch einen gusseisernen Ring (Kranz) verstärkt, der auf der Zeichnung der Deutlichkeit halber weggelassen ist. *b* ist der obere Deckel, *c* der untere; durch die obere Oeffnung des Kessels wird das Rohmaterial eingeführt, während durch Oeffnen des unteren Deckels *c* und Niederlassen des durchlöcherten Bodens *d*, welcher aus 4 in Angeln gehenden Stücken besteht, die durch einen eigenthümlich construirten Riegel zusammengehalten werden, die Entladung der Rückstände von der Versiedung erfolgt. Der durchlöcherte Boden hat den Zweck, die Verstopfung des 3—4″gen Ablaufrohres *e* durch Mineralstücke zu verhindern. Die Deckel *b* und *e* haben auf der inneren Seite etwa einen Zoll von der Peripherie der Deckel eine $^1/_2$″ tiefe Nute, deren Breite der Breite des Kranzes am Kochkessel entspricht. Durch Einlegen einer Flechte in diese Nute, Aufsetzung der Deckel auf die Kränze und Anziehen derselben durch je 8 Gabelschrauben, die durch *g*, *g′*, *g″*, *g‴* auf der Zeichnung dargestellt sind, lassen sich diese Kessel vollkommen dichtmachen. Der obere Deckel *b* wird beim Füllen gänzlich abgehoben und auf die Seite geschoben, der untere *c* aber läuft in Angeln, die am unteren Kranze des Kochkessels befestigt sind, und wird mittelst eines Differential-Flaschenzugs leicht geschlossen. *h* zeigt eine durchlöcherte Röhre, durch welche der Dampf eintritt und von denen jeder Kochkessel vier besitzt, *f* endlich angenietete Füsse, welche auf dem, die Kochkessel umgebenden Mauerwerke ruhen. Die geschlossenen Apparate haben vor den offenen den grossen Vortheil, dass das salpeterhaltige Mineral unter Dampfdruck (bis zu 20 Atmosph.) versotten werden kann, wodurch eine continuirliche Bewegung des im Kessel be-

Fig. 23.



ndlichen Rohmaterials stattfindet und in Folge dessen von der Mutterlauge ichter aufgelöst werden kann, als dies in den offenen Kesseln der Fall ist, ie sich aus der Zeit ergiebt, welche eine gleiche Menge Mutterlauge braucht, n sich bei der Siedetemperatur mit Salpeter zu sättigen, nämlich, bei Anendung ein und desselben Rohmaterials:

in offenen Kesseln 4 Stunden,
in geschlossenen K. unter Druck $1^1/_2$ Stunden.

Die offenen sowohl als die geschlossenen Kochkessel werden behufs der ersiedung des Rohmaterials mit diesem bis zu ihrer ganzen Höhe, mit utterlauge bis zur halben Höhe aufgefüllt; nach Dichtung des oberen eckels bei den geschlossenen Apparaten erfolgt die Versiedung durch den, irch 4 durchlöcherte, und an dem unteren Ende zugeschweifte Röhren einetenden Dampf, welche je nach der Härte des salpeterhaltigen Minerals bei schlossenen Kesseln $1^1/_4$—$2^1/_2$ Stunden, bei offenen 3—5 Stunden Zeit fordert. Nach beendigter Sättigung der Mutterlauge mit Salpeter wird e heisse Lauge, welche in Folge der darin suspendirten Erdtheilchen eine efbraune Farbe zeigt, in die Klärbehälter abgelassen, wo sie bis zur erfolgten illkommenen Klärung verbleibt. Die Zeit, welche die Lauge zur Klärung fordert, hängt von der Qualität des verkochten Materials ab und variirt vischen 1 und $3^1/_2$ Stunden. Die Klärbehälter sind mit einem schlechten ärmeleiter umgeben, um eine Ausscheidung von Salpeter in denselben irch Abkühlen der Lauge möglichst zu verhindern. Von den Klärbehältern uft die geklärte heisse Lauge in Kanälen nach den an einem möglichst eien und dem Winde zugänglichen Orte aufgestellten Krystallisirkästen, ereckige eiserne Behälter von 12′ Breite, 12′ Länge und $1^1/_2$′ Höhe. ie vollständige Erkaltung der Lauge erfolgt in Kästen von den angegebenen imensionen in 42—48 Stunden.

In neuester Zeit lässt man behufs Verminderung des Salzgehaltes des lpeters in einigen Siedereien die geklärte heisse Lauge ehe dieselbe in die rystallisirgefässe gelangt in einen zweiten Klärbehälter fliessen, wo sich dielbe ca. eine halbe Stunde ruhig überlassen bleibt, um das in der Lauge echanisch suspendirte Kochsalz absetzen zu lassen und fand ich im Bodentze eines solchen zweiten Klärbehälters in 100 Theilen:

$NaNO_3$	27,30
$NaCl$	67,10
$CaSO_4$	0,60
Na_2SO_4	1,22
$NaJO_3$	0,10
H_2O	3,38
Unlösliche Erdtheile	0,30
	100,00.

Der in den Siedekesseln bleibende Rückstand, welcher je nach Behaffenheit des verkochten Rohmaterials noch 15—35 Proc. $NaNO_3$ enthält, ird entweder sofort entleert oder, je nach Bedarf der Siederei, um die durch erdampfen des Wassers sich stets verringernde Quantität Mutterlauge zu setzen, nochmals mit Brunnenwasser gekocht, wodurch eine schwache Lauge

von 43—45° B. erhalten wird. Die Entleerung der offenen Siedekessel geschieht durch Ausschaufeln des Rückstandes; bei den geschlossenen eiförmigen aber, fällt der Rückstand (Ripio) beim Oeffnen des unteren Deckels von selbst in untergeschobene Wagen, auf denen er aus dem Etablissement weggefahren wird. Meistens wird auch der Bodensatz der Klärbehälter, welcher ausser dem ausgefallenen Salpeter ziemlich bedeutende Mengen Lauge einschliesst, mit Brunnenwasser ausgewaschen, wodurch eine Mutterlauge von 38—40° B. resultirt. Das Trocknen des Salpeters geschieht durch Ausbreiten desselben auf einer grossen dem Luftzuge zugänglichen Fläche, Cencha genannt, und zwar in Lagen von 1—1½ Fuss Höhe. Die Produktionskosten des Natronsalpeters variiren nach der Wichtigkeit der Fundorte und Güte des Rohmaterials zwischen 6½ und 10 reales; durchschnittlich betragen also dieselben pro Centn. 1 Thaler 2½ Sgr. Die Gesammtkosten pro Ctr. Salpeter bis zur Einfuhr in Europa stellen sich zur Zeit folgendermassen:

Produktionskosten .	1 Thlr.	2½	Sgr.
Transport zum Hafen	— ,,	24	,,
Verschiffungskosten	— ,,	2½	,,
Fracht nach Europa	— ,,	27½	,,
Kosten daselbst. .	— ,,	2½	,,
	2 Thlr.	29	Sgr.

Die Produktionskosten haben sich gegen 1868 [1]) gesteigert und zwar otz des verbesserten Reinigungsverfahrens durch enormes Steigen der Arbeitslöhne, sowie der Frachten nach Iquique. Wo die Eisenbahn bis dato noch nicht den an sie gestellten Anforderungen entspricht, so werden noch ca. ⅔ Theile alles producirten Salpeters auf Maulthieren nach dem Hafen Iquique transportirt.

Die Exportation an Natronsalpeter aus Perú betrug im Jahre 1871: 3,605,906 Ctr. gegen 2,943,413 Ctr. in 1870 und dürfte in diesem Jahre 4 Millionen um ein bedeutendes übersteigen. In folgendem gebe Ihnen als Schluss meines heutigen Referates eine statistische Zusammenstellung des Salpeter-Exportes aus Perú während der letzten 40 Jahre:

Jahrzahl	Anzahl der Schiffe.	Centner	Jahrzahl	Anzahl der Schiffe.	Centner
1832	15	52,500	1852	95	562,989
1833	26	92,700	1853	124	866,241
1834	36	147,800	1854	101	720,465
1835	39	140,399	1855	121	936,888
1836	45	158,534	1856	98	811,603
1837	88	165,369	1857	123	1,095,833
1838	31	120,610	1858	124	1,220,240
1839	36	149,575	1859	140	1,574,199
1840	45	227,362	1860	120	1,370,248

) Vergl. Jahresbericht 1869 p 247.

Jahrzahl	Anzahl der Schiffe	Centner	Jahrzahl	Anzahl der Schiffe	Centner
1841	52	278,488	1861	118	1,358,961
1842	65	359,918	1862	147	1,626,071
1843	67	369,317	1863	144	1,540,963
1844	74	380,191	1864	168	2,090,587
1845	70	366,239	1865	200	2,442,459
1846	66	390,148	1866	174	2,187,685
1847	60	383,097	1867	199	2,550,327
1848	75	485,089	1868	134	[1]) 1,906,503
1849	60	430,102	1869	193	2,507,052
1850	81	511,845	1870	226	2,943,413
1851	89	699,406	1871	255	3,605,906

J. König[2]) bringt (nach Thiercelin) eine Beschreibung der Gewinnung des Chilesalpeters[3]).

Pulver und andere explosive Präparate.

Noble[4]) lieferte gelegentlich angestellter Versuche über den Chronograph und Gasdruckmesser Notizen über neuere Pulversorten[5]), mit denen die Versuche angestellt worden. Diese Sorten sind folgende:

1) englisches grobkörniges Pulver für gezogene Geschütze (*large grained rifle powder*);
2) englisches Cylinder-Pulver (*pellet powder*);
3) englisches Kiesel-Pulver (*pebble powder*), und
4) russisches prismatisches Pulver.

Ausser diesen Sorten wurde noch geprüft: Spandauer (preussisches) und Ritter'sches prismatisches Pulver; gewöhnliches englisches grobkörniges; belgisches grobkörniges; zwei Sorten spanisches; zwei Sorten französisches Marine-Pulver; amerikanisches; mehrere Proben grobkörniges und Cylinder-Pulver aus der Fabrik von Curtis und Harvey, und endlich englisches „A 3"-Pulver, welches in den Jahren 1860—62 in Waltham Abbey fabricirt worden war.

Das englische „grobkörnige Pulver für gezogene Geschütze" (*l. g. r. p.*) besteht aus 76,43 Theilen Salpeter, 8,81 Schwefel und 14,76 Kohle. Die Körner sind eckig und mit einer Graphitpolitur versehen. Ihre Grösse ist so

1) Am 13. August 1868 zerstörte die in Folge starker Erdbeben, welche den Siedereien bedeutenden Schaden zufügten, austretende See den Hafenplatz Iquique.
2) J. König, Annal. der Landwirthschaft XXIV 2 u. 3; Polyt. Centralbl. 1872 p. 267.
3) Jahresbericht 1869 p. 246; 1871 p. 300.
4) Noble, Dingl. Journ. CCII p. 338, 347.
5) Vergl. Jahresbericht 1871 p. 303.

bemessen, dass sie auf einem Siebe von 8 Maschen pro Zoll liegen bleiben, dagegen durch ein Sieb von 4 Maschen pro Zoll hindurchfallen. Durchschnittlich gehen 13000 Körner auf ein Pfund engl. (0,454 Kilogramm). Diese Pulversorte wurde in England auf Wunsch Sir William Armstrong's für dessen gezogene Hinterlader kleineren Kalibers bereits im Jahre 1860 eingeführt. Sie brennt ungemein schnell zusammen und ist offensiv, d. h. sie gestattet, namentlich aus Vorderladern von verhältnissmässig geringer Seelenlänge, wie es beispielshalber die englischen Woolwich-Rohre sind, bedeutende Anfangsgeschwindigkeiten des Geschosses zu erreichen, entwickelt dafür aber auf der anderen Seite auch sehr hohe Gasspannungen und ist deshalb für die Haltbarkeit und Dauer der Rohre durchaus nicht ungefährlich.

Das Korn des Cylinder-Pulvers (*pellet powder*) ist ein flacher Cylinder, dessen eine Grundfläche in der Mitte eine Aushöhlung in Gestalt eines abgestumpften Kegels hat. Sein Durchmesser beträgt $^3/_4$, seine Höhe $^1/_2$ und die Tiefe der Aushöhlung $^1/_4$ Zoll engl. Das specifische Gewicht ist gleich 1,65 bis 1,7. Es brennt langsamer zusammen als das *l. g. r. p.*, und ist daher weniger offensiv, zugleich aber auch in kurzen Vorderladern weniger ergiebig an Geschossgeschwindigkeit, als jenes. Es wurde in England auf Vorschlag der Pulver-Commission und des *Ordnance Select Committee* im Jahre 1867 angenommen, nachdem mehrere schwere Geschütze durch das *l. g. r. p.* zerstört worden waren; man pflegte es aber ausschliesslich zu Ladungen von 60 Pfund und mehr zu verwenden.

Das Kiesel-Pulver (*pebble powder*) hat seinen Namen von der Aehnlichkeit der Körnerform mit gewöhnlichen Kieselsteinen erhalten. Es ist chemisch ebenso zusammengesetzt wie das grobkörnige Pulver für gezogene Geschütze und unterscheidet sich von diesem nur durch die Grösse und Dichtigkeit der Körner. Man stellt es dar, indem man den auf die erforderliche Dichtigkeit gepressten Pulverkuchen in Brocken zerkleint, welche durch ein Sieb von $^5/_8$ Zoll Maschenweite noch hindurch gehen, aber auf einem Siebe mit halbzölligen Maschen liegen bleiben. Diese Brocken werden dann in einer Rollirtrommel mit einem geringen Zusatz von pulverisirtem Graphit rollirt, bis sie das Aussehen von schwarzen Kieseln mit mehr oder weniger polirter Oberfläche erhalten. Die Darstellung des Kiesel-Pulvers war anfangs ziemlich kostspielig, weil man bei dem Körnen des Pulverkuchens immer einen unverhältnissmässig grossen Abgang an zu kleinen Stücken und Mehl erhielt; auch machte man dem Pulver die grosse Unregelmässigkeit in der Gestalt seiner Körper zum Vorwurf. In beiden Beziehungen soll man jedoch in der Pulverfabrik von Waltham Abbey neuerdings zu wesentlichen Verbesserungen gelangt sein, welche ein ebenso gleichförmiges wie wohlfeiles Pulver zu fabriciren gestatten.

Das prismatische Pulver wurde zuerst in Amerika angefertigt und eine Beschreibung seiner ursprünglichen Darstellungsweise ist in Rodman's Schrift: „*Experiments on metals for cannon*, 1861“ enthalten. Für Russland liefert es die bedeutende Pulverfabrik von Okta bei Petersburg. Es hat durchaus dieselben Bestandtheile wie andere Pulversorten: 75 Proc. Salpeter,

15 Kohle und 10 Schwefel; auch wird bei dem Kleinen, Mengen, Pressen und Körnen ganz in der gewöhnlichen Weise verfahren. Aber aus den erhaltenen Körnern von $^1/_{13}$ bis $^1/_8$ Zoll Durchmesser presst man schliesslich unter hydraulischem Druck Prismen, deren Grundflächen regelmässige Sechsecke sind und die sieben cylindrische, zur Achse des Prismas parallele Canäle enthalten. Höhe des Prismas: 1 Zoll; Seite des Sechseckes: 0,8 Zoll; lichte Weite der Canäle: 0,2 Zoll; Abstand von Mitte zu Mitte der Canäle: 0,4 Zoll. Specifisches Gewicht: 1,66. Wassergehalt: 7 Proc. Pressung: 2150 Pfund pro Quadratzoll. Wenn die Prismen aus der Presse kommen, sind sie ungemein hart, enthalten aber noch so viel Wasser, dass sie einem künstlichen Trockenprocess unterworfen werden müssen. Dies geschieht in einem mit heisser Luft geheizten Trockenhause, worin die Prismen 14 Tage hindurch einer Wärme von mehr als 90 ° Fahr. (32 ° C.) ausgesetzt bleiben, bis sich ihr Feuchtigkeitsgehalt von 7 auf 1 Proc. verringert hat. Alsdann wickelt man immer je sechs mit ihren Grundflächen auf einander gesetzte Prismen in Papier und legt sie in Schachteln, welche ebenfalls mit Papier ausgekleidet sind. Die Kartuschen werden aus lauter einzelnen, unmittelbar neben und über einander liegenden Prismen so aufgebaut, dass die Canäle parallel der Achse der Kartusche liegen und förmliche, durch sämmtliche Prismenschichten hindurchgehende Röhren bilden.

J. B. Muschamp[1]) liess sich die Bereitung von explosivem Material (für England) patentiren. Holzfaser wird mehrere Stunden lang mit einer Lösung von Aetznatron gekocht, dann mit reinem Wasser ausgewaschen, zerkleinert und in geheizten Kammern getrocknet. So zubereitet, lässt man sie 24 Stunden lang in einer Mischung von Salpeter- und Schwefelsäure liegen und wäscht sie wieder nach dem Entfernen der Säuren. In dieses ein Mal benutzte Bad wird dann eine zweite Portion von in obiger Weise präparirter Holzfaser eingetragen, und nach dem Herausnehmen derselben eine dritte Portion gleichen Materials. Die Produkte der drei successiven Digestionen werden nun nach gutem Auswaschen, je nach dem Bedarf, in verschiedenen Verhältnissen gemengt, zu Brei zerstampft, dann in Formen gepresst und getrocknet.

Ein von Oller[2]) vorgeschlagenes Sprengpulver, von ihm Pudrolith genannt, besteht aus

Kalisalpeter	66,00
chlorsaurem Kali	2,50
Schwefel	20,00
Holzkohle	3,50
Thierkohle	2,00
Sägemehl	6,00
	100,00.

Ein anderes Sprengpulver von Robaudi[3]), genannt *brise-rocs* (für Frankreich patentirt), besteht aus

1) J. B. Muschamp, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 122; Polyt. Centralbl. 1872 p. 396; Deutsche Industriezeit. 1872 p. 128.
2) Oller, Monit. scientif. 1872 p. 572.
3) Robaudi, Monit. scientif. 1872 p. 572.

[redacted]

Kalisalpeter	40,00
Natronsalpeter	20,00
Schwefel	15,00
Steinsalz	1,00
Steinkohle	5,00
Holzsubstanz wie Gerberlohe, Sägemehl etc.	15,00
	100,00.

Terré und Mercader[1]) liessen sich (für Frankreich) ein Brevet geben auf ein Sprengpulver, welches sie *Pyrolithe humanitaire* nennen. Dasselbe besteht aus

Sägemehl	12,50
Kalisalpeter	67,50
Schwefel	20,00

wenn es für hartes Gestein dienen soll. Für Gyps und Kalksteine besteht es aus

Sägemehl	11,00
Kalisalpeter	51,50
Natronsalpeter	16,00
Steinkohlenpulver	1,50
Schwefel	20,00
	100,00.

Im Grossen in England ausgeführte Sprengversuche mit Lithofracteur von Krebs und Comp.[2]) haben äusserst günstige Resultate ergeben.

Fulminatin nennt Justus Fuchs[3]) (in Alt-Berun) ein neues von ihm dargestelltes Sprengmittel. Dasselbe unterscheidet sich von dem Dynamit

[redacted]

R. W. Lake[1]) (in London) liess sich für H. D. Berrett in Washington ein Patent in England ertheilen auf die Darstellung von Nitroglycerin. Dasselbe bezieht sich auf ein Mischungsgefäss — Cylinder mit Schaufelrad —, in welchem das Glycerin mit den Säuren in steter Circulation erhalten wird.

Barbe[2]) bespricht die Fabrikation und die Verwendungen des Dynamits in Frankreich[3]).

Gobin[4]) theilt die Resultate seiner Versuche über die Anwendung des Dynamits zum Eissprengen mit; L. Closse[5]) (in Triest) über die für submarine Sprengungen.

Um die Gegenwart von Säuren in Schiessbaumwolle, wenn dieselbe Zersetzung erleidet, zu erkennen, wird nach E. C. Nicholson und A. P. Price[6]) der Wolle im Laufe der Fabrikation Lakmus oder Ultramarin zugesetzt.

Um die Schiessbaumwolle härter zu machen, so dass sie fein geschnitten dem Schiesspulver beigemengt werden kann, tränkt Punshon[7]) die Schiessbaumwolle mit einer siedenden Lösung von Rohrzucker und trocknet sie dann zwischen 65⁰ und 122⁰.

In Folge der im vorigen Jahr in der Schiessbaumwoll-Fabrik von Prentice und Comp.[8]) zu Stowmarket vorgekommenen Explosionen hat die englische Regierung durch eine besondere Commission Erörterungen darüber anstellen lassen, ob die Darstellung und Verwendung der Schiessbaumwolle so gefährlich sei, dass deswegen von einer weiteren Benutzung derselben (wie seitens der österreichischen Regierung thatsächlich geschehen ist) abzusehen sei. Die Commission fasst nun ihr Urtheil dahin zusammen, dass die comprimirte Schiessbaumwolle[9]) ein wirksames, zuverlässiges, sicheres, transportfähiges und bequem anzuwendendes Explosionsmittel sei, im Besondern auch für militärische Zwecke; ein Grund, die Verwendung desselben aufzugeben, liege für das Kriegsministerium nicht vor. Der einzige mit Gefahr verbundene Process bei der Fabrikation sei das Trocknen; bis zu diesem Fabrikationsstadium enthalte die Masse 15 bis 20 Procent Wasser. Allerdings liessen sich Bedenken gegen die Art erheben, wie das Trocknen in der durch Explosion zerstörten Fabrik zu Stowmarket ausgeführt worden sei; doch werde sich ohne Schwierigkeit eine Methode auffinden lassen, nach welcher der Process einfach und sicher in jeder beliebigen Lokalität ausge-

---

1) R. W. Lake, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 123.
2) Barbe, Compt. rend. LXXIII p. 1045; Dingl. Journ. CCII p. 542.
3) Am 8. April 1872 explodirte die Dynamitfabrik bei Alt-Berun in Schlesien. Von den Arbeitern büsste einer das Leben ein.
4) Gobin, Annal. des mines 1872 I p. 65; Dingl. Journ. CCV p. 68.
5) L. Closse, Zeitschrift des österreich. Ingen.- u. Architektenvereines 1871 p. 313; Dingl. Journ. CCIII p. 143.
6) E. C. Nicholson und A. P. Price, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 441.
7) Punshon, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 739.
8) Jahresbericht 1871 p. 304.
9) Mechan. Magazine 1872 January p. 47; Polyt. Centralbl. 1872 p. 540.

führt werden könne. Was die Haltbarkeit der Schiessbaumwolle betrifft besitzt das englische Kriegsministerium Proben, welche neun Jahre alt und sich vollkommen gut erhalten haben.

L. Leygue und Champion[1]) beschreiben einen Apparat, zur Messung der Temperaturen, bei welchen sich explos Körper verändern oder entzünden, geeignet ist. Der App beruht auf der bekannten Vertheilung der Temperatur in einem an ei Ende erhitzten Metallstabe. Letzterer hatte einen Durchmesser von 0,02 und 0,60 M. Länge. In gleichen Entfernungen waren Höhlungen angebra durch welche man die inneren Temperaturen in Entfernungen von 0,1 0,10 M. beobachten konnte; durch eine graphische Construction erhielt dann die Temperaturen der übrigen Punkte. Sobald die Temperaturen verschiedenen Thermometer stationär geworden waren, brachte man di untersuchenden Körper auf die Stange und schob sie allmälig nach wärmeren Ende hin, bis die Veränderung eingetreten war. Mit die Apparate wurden für folgende explosive Körper die Entzündungstemperat beobachtet:

Chassepotzündspiegel	191°
Knallquecksilber	200°
Gemenge von 1 chlors. Kali und 1 Schwefel	200°
Schiessbaumwolle	220°
Pulver aus 1 Schwefelantimon und 1 chlors. Kali	280°
Jagdpulver	288°
Kanonenpulver	295°
Quecksilberpikrat	296°
Bleipikrat	296°
Pikratmischung für Torpedos	315°
Musketenpulver mit Pikrat	358°
Kanonenpulver mit Pikrat	380°
Pikrinsäure	336°
Ammoniakpikrat	336°
Kaliumpikrat	336°
Nitroglycerin	256—257°
Entzündung des Schwefels an der Luft	246°
Eisenpikrat	296°

P. Champion und H. Pellet[2]) lieferten Beiträge zur Theo der Explosionen detonirender Körper. Die Verfasser ha durch Versuche gezeigt, dass gewisse explosive Substanzen, wie z. B. J stickstoff, dadurch zur Explosion gebracht werden können, dass man i Unterlage oder die sie umgebende Luft in hinreichend rasche Schwing versetzt. Die Versuche wurden in verschiedener Weise ausgeführt. M verband zwei lange Glasröhren, welche zusammen 2,4 Meter lang und 13 Mı

---

1) L. Leygue und Champion, Compt. rend. LXXIII p. 1478; Mo scientif. 1872 Nr. 361 p. 79; Dingl. Journ. CCIII p. 303; Chem. Centralbl. 1 p. 75.

2) P. Champion und H. Pellet, Compt. rend. LXXV p. 210; Ch tralbl. 1872 p. 562.

im Durchmesser waren, durch einen Streifen Papier und brachte in dieselben an jedes Ende ein Stückchen Papier mit je 0,03 Grm. Jodstickstoff. Sobald man das eine Präparat durch Berührung mit einem warmen Drahte zur Explosion brachte, detonirte auch das andere. Dass die Explosion des zweiten nicht durch Pressung der Luft erzeugt worden sein konnte, ergab sich daraus, dass ein kleines leichtes Pendel, welches man in der Röhre aufstellte, durch die Explosion nicht stärker bewegt wurde, als etwa durch Hineinblasen von Luft mit dem Munde. Es wurden ferner kleine Mengen Jodstickstoff auf den tiefen Saiten eines Contrabasses, einer Bratsche und einer Violine befestigt und die Saiten durch Streichen zum Tönen gebracht. Die tiefen Töne des Contrabasses bewirkten keine Explosion, wohl aber Töne, deren Schwingungszahl über 60 liegt; andererseits bewirkten auch die sehr hohen Töne, welche man durch Anstreichen der Saitenstücke zwischen dem Stege und dem Saitenhalter der Violine erhält, die Explosion. Schwingende Platten gaben ein ähnliches Resultat. Man hatte zwei chinesische Tamtams, von denen das eine beim Anschlagen sehr tiefe, das andere hohe Klänge gab. Jodstickstoff, auf denjenigen Stellen, welche die tiefen Töne erzeugten, explodirte nicht, wohl aber auf den rascher schwingenden Theilen, welche die hohen Töne erzeugten. Endlich stellte man zwei parabolische Hohlspiegel von 50 Ctmtr. Durchmesser in einer Entfernung von 2,5 Mtr. einander gegenüber, brachte in den Brennpunkt des einen ein Stückchen Papier mit einigen Centigramm Jodstickstoff und zwischen beide Spiegel ein gleiches Stück Papier, dann entzündete man im Brennpunkte des anderen Spiegels einen Tropfen Nitroglycerin, worauf der Jodstickstoff in dem anderen Brennpunkte explodirte, nicht aber der zwischen beiden Spiegeln befindliche. Man kann die Explosion durch eine äusserst geringe Menge Nitroglycerin bewirken, wenn man den Jodstickstoff, welcher im Brennpunkte des anderen Spiegels ist, auf eine elastische Membran bringt, die man über einen Ausschnitt in einem Stücke Cartonpapier ausgespannt hat. An Stelle des Nitroglycerins kann man auch andere explosive Substanzen anwenden. Man könnte hierbei vielleicht annehmen, dass die Explosion des Jodstickstoffes durch die von dem einen Spiegel reflectirten und von dem Brennpunkte des anderen Spiegels conc. Wärmestrahlen erzeugt sei. Nach Berthelot entwickelt 1 Kilogrm. Nitroglycerin in einem geschlossenen Raume 19700000 Cal. Da nun zur Entzündung des Jodstickstoffes 0,03 Grm. Nitroglycerin ausreichen, so entspricht diese Menge 591 Cal. 0,9 Grm. Schiesspulver würde dieselbe Wärmemenge entwickeln. Verff. versuchten dem entsprechend die Explosion durch Entzündung von 1 Grm. Pulver in dem Brennpunkte des ersten Spiegels hervorzubringen, doch ohne Erfolg; es waren 8—10 Grm. Pulver dazu nöthig. Uebrigens wurde der Versuch noch folgendermaassen abgeändert. Beide Spiegel wurden mit Russ überzogen; in den Brennpunkt des einen brachte man wiederum den Jodstickstoff und in dem Brennpunkte des anderen entzündete man 10 Grm. Schiesspulver. Die Explosion des Jodstickstoffes fand nicht Statt, jedenfalls weil die geschwärzten Spiegel die grösste Menge der von dem Pulver entwickelten Wärmestrahlen absorbirten. (Bei nicht geschwärzten Spiegeln tritt durch eine solche Quantität Pulver immer Explosi

[redacted]

ein. Wendet man aber an Stelle des Schiesspulvers 0.03 Grm. Nitroglycerin an, so tritt die Explosion sicher ein.

Eine explosive Masse, welche durch den Einfluss von Wärme ebenso heftig detonirt wie Schiesspulver, hat H. Violette[1]) aufgefunden. Schmilzt man reines salpetersaures Kali und setzt dazu eine gleiche Gewichtsmenge vorher geschmolzenes essigsaures Natron, so bleibt die Mischung bei einer Temperatur von ca. [illegible] C. flüssig, durchsichtig, unverändert, so lange die Temperatur constant bleibt; wird dieselbe aber etwas erhöht, bis ungefähr [illegible] C., so zeigt sich ein schwaches Sieden und in diesem Augenblick erfolgt die Explosion unter Knall und Entwickelung von Licht und Rauch, ganz so wie bei der Verbrennung des Schiesspulvers. In der Schale bleibt nur ein sehr geringer Rückstand von kohlensauren Alkalien. Wenn man, während beide Salze bei gehörig gemässigter Temperatur in ruhigem Fluss sind, einen glühenden, ohne Flamme brennenden Körper, z. B. das glimmende Ende eines Zündhölzchens oder eines Baumwollfadens in die Flüssigkeit taucht, so erfolgt die Explosion sogleich. Wenn man die genugend in Fluss gehaltene Salzmasse auf einen kalten Gegenstand ausgiesst, so erhält man nach dem Erkalten eine weisse, harte, spröde und ziemlich hygroskopische Substanz, welche leichter schmilzt als Kalisalpeter. Wird dieselbe geschmolzen und bis auf die oben angegebene Temperatur erhitzt, so detonirt sie, wie erwähnt, mit derselben Heftigkeit wie Schiesspulver. In festem Zustand entzündet sie sich bei Berührung mit einem brennenden Körper nicht; wird sie jedoch zu feinem Pulver zerrieben und in einen kleinen, in der Mitte mit einem ge- [redacted]

werkssätze, Brandkugeln, zum Laden von Minen, in Fällen wo eine langsame Verbrennung von Vortheil ist, Vewendung finden können.

F. Springmühl[1]) hat vor einger Zeit Apparate beschrieben, um mit Natrium unter Wasser zu sprengen. Reiche[2]) hat auch Versuche über diesen Gegenstand angestellt und theilt das Resultat derselben im Folgenden mit. Die mit Natrium gefüllten Glaskugeln, deren Ansatzrohr zur Abhaltung der Luft mit einem geschmolzenen Salze gefüllt ist, explodiren, mit Wasser in Berührung gebracht, mit hinlänglicher Heftigkeit, um jede Eisdecke zu sprengen, und zeigen einen um so grösseren Effect, je verdünnter der Raum der Kugel ist (d. h. je schneller das Wasser nach Auflösung der Salzschicht hinein stürzt), und je feiner zertheilt das Natrium ist. Niemals jedoch wird der theoretisch berechnete Effect bei Glaskugeln erzielt, und zwar deshalb nicht, weil die Kugel eher explodirt, als alles Natrium zur Wasserzersetzung gelangt ist. Man muss daher auf eine Umhüllung sehen, welche dem Drucke des im ersten Augenblicke sich entwickelnden Gases einigen Widerstand zu leisten im Stande ist; alsdann gelangt fast alles Natrium zur Wirkung. Auf diese Weise erhält man mit den in Springmühl's Abhandlung angegebenen stark galvanisch verkupferten Glaskugeln bei weitem stärkere Wirkungen. Sowohl der grösseren Billigkeit, als auch der Widerstandsfähigkeit wegen dürfte es jedoch noch besser sein, eiserne, zinkene oder andere ähnliche Umhüllungen für die Patronen zu wählen, oder auch direct eiserne Patronen anzuwenden. Man giebt den Sprengapparaten eine cylindrische Gestalt und hüllt sie in unten ganz und oben theilweise verschlossene eiserne Cylinder ein. Letztere lassen sich aus nicht zu dicken alten eisernen Röhren leicht herstellen. Im Uebrigen lässt man der Patrone die von Springmühl angegebene Gestalt. Das Luftleermachen der Patrone geschieht sehr leicht, indem man einen Tropfen Petroleum in derselben erhitzt und zuschmilzt, bei dessen Verdichtung alsdann ein luftleerer Raum entsteht. Die Schicht geschmolzenen Salzes erhält man am leichtesten, wenn man einfach den Apparat mit der einen Seite in dasselbe taucht und sofort nach dem Erstarren wieder heraus zieht. Will man kein Glas anwenden, was besonders bei baldiger Verwendung der Patrone überflüssig ist, so nehme man kleine eiserne oder zinkene Röhrenstückchen, tauche das untere Ende in ein geschmolzenes Salz (nach H. Fleck unterschwefligsaures Natrium; d. Red.), so dass die Oeffnung verschlossen wird, bringe durch die andere Oeffnung das unter der Luftpumpe mittelst einer einfachen Vorrichtung an der Stopfbüchse der Glocke fein zerschnittene Natrium hinein, etwas dünnes Kupferblech darüber, um ein Herausfallen des Metalles zu verhüten, und tauche nun das noch offene Ende ebenfalls in das Salz, lasse letzteres erstarren, und verschliesse die so vorbereitete Patrone beiderseits durch aufgelöthete oder aufgeschraubte Eisenkapseln, welche mässig grosse Oeffnungen enthalten. Solche eiserne Apparate versagen niemals, es sei denn, dass die Umhüllung im Verhältniss zu den aufgesetzten Kapseln gar zu stark gewesen wäre, wodurch eine Entladung nach

1) Jahresbericht 1871 p. 3, 320 und 933.
2) Reiche, Dingl. Journ. CCII p. 538; Polyt. Centralbl. 1872 p. 330.

[redacted]

den beiden Oeffnungen hin stattfände. Den Eisenpatronen kann man natürlich beliebige Formen geben, um möglichst viel Wasser mit dem Natrium in Berührung zu bringen.

Ljub. Kleritj[1]) fürstl. serbischer Bergingenieur beschreibt eine von ihm erfundene Patrone, die auf folgendem Princip beruht: Wenn man ein bestimmtes Pulverquantum in einem Raum so verschliesst, dass es denselben vollständig ausfüllt, soweit es die Körnung gestattet, und dass sich der Raum nicht vergrössern kann, und man dann das in diesem Raume befindliche Pulver entzündet, wobei also der entwickelte Pulverdampf nach Volumen gleich dem Pulverraume wird, so entwickelt sich für eine bestimmte Sorte des Pulvers auch eine ganz bestimmte specifische Spannung in den Pulvergasen, die sich durch Entzündung gebildet haben. Es werden z. B. auf 1 $\square^{zm}$ Wandfläche die Gase einen ganz bestimmten Druck ausüben (der sich natürlich mit der Abkühlung der Gase ändern wird) und dieser wird ganz unabhängig von der Grösse des Gefässes sein, wäre dasselbe 1 kb^{zm} oder 1 kb^{m} gross. Es ist also die specifische Spannung der Pulvergase von dem Pulverquantum gar nicht abhängig in dem Fall, wo der Gasraum dem Pulverraum gleich geblieben ist. Will man also ein Gefäss *a b c d* (Fig. 24), das eine cylindrische Bohrung *A B C D* hat, mit Pulver sprengen, indem man die Bohrung mit Pulver füllt, so kann man das nach der alten bekannten Methode ausführen, wenn man das Pulver von beiden Stirnseiten der Bohrung gut absperrt. Bringt man aber in diese Bohrung einen festen Körper, z. B. ein Stück Schmiedeeisen von der Form, wie sie in der Fig. 24

Fig. 24.

[redacted]

Weiter ist leicht ersichtlich, dass der mittlere eingesetzte Körper *m n* in gar keine Richtung geschleudert wird, denn von allen Seiten heben sich die Kräfte vollständig auf. Nur könnte der Körper in Folge des Druckes der Pulvergase auf die kleine Ringfläche von der Dicke $a' a''$ leicht in axialer Richtung zerrissen werden, und zwar offenbar um so leichter, je geringer der Durchmesser des massiven Cylinders im Verhältniss zu demjenigen des cylindrischen Hohlraumes ist. Durch directe Versuche wurde aber ermittelt, dass das Reissen erst dann stattfand, wenn die Ringfläche dreimal grösser war, als der Querschnitt des mittlern Cylinders, und bei mehrmaliger Wiederholung war dieses Verhältniss die Endgrenze, wo das Schmiedeeisen noch riss. Dies giebt auch eine neue Methode, um die Spannung der Pulvergase zu ermitteln, und Kleritj's Versuche haben die Spannung des Sprengpulvers von 30° (Wagner'sche Hebelproben) auf 1324 Atmosphären bestimmt, wenn man die absolute Festigkeit des Schmiedeeisens zu 4000 ^k^ pro □ ^zm^ annimmt. Da man beim Sprengen nur eine momentane Kraft braucht, so kann man dieselbe nach obigem Princip mit einem geringen Pulverquantum erzielen; wo es aber darauf ankommt, mehr treibende Gase zu haben, wie dies bei Feuerwaffen aller Gattungen der Fall ist, um das Geschoss weiter zu treiben, da kann man natürlich nicht an Ersparung des Pulvers denken, sondern hier ist die Wirkung desto grösser, je grösser das Gasquantum ist, resp. je mehr Pulver man verwendet.

Um die beschriebene Methode für Sprengarbeiten im Gestein in Anwendung bringen zu können, hat Kleritj eine Patrone construirt, welche in Fig. 25 im Längendurchschnitt dargestellt ist. Der aus einem Stück abgedrehte Körper hat in der Mitte eine axiale Bohrung *l* von 6 Milm. Durchmesser und eine mit dieser communicirende diametrale Bohrung *g h*. Weiter sind $a\,b\,b'\,a'$ und $c'\,d'\,d\,c$ zwei kolbenartige Ansätze, die hier den Dienst von zwei Gegenkolben zu erfüllen haben; im obern Kolben ist eine 15 Mlm. breite Nische $n\,a''\,a'$ ausgemeisselt. Die Bohrung *l f* dient zur Aufnahme eines Sicherheitszünders, der ungefähr bis *m* hineingesteckt wird; der diametrale Canal *g h* dient nur dazu, das Feuer des Zünders in die hohlcylindrische Pulverkammer zu leiten. Diese Patrone wird folgendermassen gebraucht: In eine Papierhülse von dem Durchmesser, die der Kolben des Metallkörpers hat, bringt man den Körper so hinein, dass die Hülse über den obern und untern Kolben nur ca. 6 Mlm. übergreift. Zwischen dem mittlern Cylinderkörper und der Papierhülse wird somit ein Hohlraum *u t* gebildet; diesen füllt man mit dem gewöhnlichen Sprengpulver und zwar durch die Nische *n*, indem man dort die Hülse der Länge nach soweit aufreisst, dass man die Füllung mit dem Mundstücke einer kleinen Kanne oder Papierdüte bewirken kann. Ist der Hohlraum auf diese Weise bis zum obern Kolben gefüllt, wie Fig. 26 zeigt, so wird das Papier dort mit Pech verklebt; hierauf bringt man in die axiale Bohrung bis ungefähr *n* die Zündschnur *z*, die man bei der Mündung *m* mit einem kleinen Holzspan befestigt, damit sie später beim Einbringen der Patrone

Fig. 25.



… bleibt; zuletzt wird der Raum … Die geladene Patrone bringt man in das … andere, die einfach mit Pulver gefüllt ist, nur … gegen den Boden des Bohrloches etwas mit … wird, damit sich der Letten um den … herumlegt. Dies geschieht deshalb, … unter die Patronen kommen, wodurch einer- … wegen der erfolgenden Raumvergrösserung … andrerseits der untere Kolben seine Wirkung … Dasselbe erzielt man aber auch, wenn … Bohrloches gleich vor der Einbringung der … Letten einschiebt und in diesen … Wenn die Patrone in dieser Weise in … so wird sie wie gewöhnlich nach … genügt eine Besetzung von ca. 100 bis … einem kleinern Kaliber von z. B. … ist sogar ein Besatz von nur ca. … wird der Zunder wie gewöhnlich … eine weit grössere sein als bei … Weise, da die Ladung von der … Mitte entzündet wird, eine … unter die allerbesten gehört. … Patrone und Ladungs-

suchung von E. Jacobsen[1]) kein chlorsaures Kali, sondern bestand einfach aus einer Mischung von 1 Thl. Schellack und 4 Thln. salpetersaurem Strontian. Die Abwesenheit des chlorsauren Kali macht die Aufbewahrung eines solchen Pulvers völlig gefahrlos, freilich auf Kosten der Intensität und des Farbentones des erzeugten rothen Lichtes. Die Holtz'sche Flamme giebt ein mehr orange, als purpurrothes, mehr mildes als glänzendes Licht und einen Effect, der das Auge auch auf die Dauer nicht beleidigt, wie das grelle Licht Schwefel und Kalichlorat haltender Flammensätze. Das Holtz'sche Pulver ist schwer entzündlich und brennt merkwürdiger Weise besser fort, sobald es schwach angefeuchtet wird. Es entwickelt wenig Dampf und ist bei der Langsamkeit, mit der es brennt, wohl das billigste Rothfeuer. Vortheilhaft ist es, statt des Schellacks den billigern und leichter zu pulvernden Körnerlack zu verwenden. Kleine Zusätze von chlorsaurem Kali verbessern die Farbe der Flamme wesentlich.[2]) Auch ein Grünfeuer wurde von Holtz dargestellt, welches wohl auch nur aus Schellack und Barytsalpeter bestand; die Farbe desselben ist ein sehr mattes Grün, weil der durch das Verbrennen erzeugte Hitzegrad nicht genügend hoch ist, das intensive Grün der Barytflamme zu geben und weil der mit gelber Flamme verbrennende Schellack das Grün der Barytflamme sehr beeinträchtigt. Eine bengalische Flamme aus Schellack und Strontiansalpeter ist übrigens nicht neu, sondern vor zehn Jahren schon z. B. in Braunschweig zur Beleuchtung des Schlosses verwendet worden.

Literatur.

1) Joh. Lauer, Spreng- und Zündversuche mit Dynamit und comprimirter Schiessbaumwolle. Mit 9 Tafeln und 13 Figuren im Texte. Wien. J. W. Seydel und Sohn, 1872.

Die vorliegende Schrift enthält eine übersichtliche Zusammenstellung der im Jahre 1869 und 1870 von dem k. k. österr. Genie-Comité bezw. dem technischen und administrativen Militär-Comité und verschiedenen Abtheilungen der Genie-Waffe ausgeführten Versuche und Untersuchungen mit Dynamit und comprimirter Schiesswolle und ergänzt das bereits — Jahresbericht 1870 p. 222 — besprochene Trauzl'sche Werk „über explosive Nitril-Verbindungen.“. Sämmtliche Angaben beruhen auf authentischen Quellen und geben interessante Aufschlüsse über Kraftäusserung und Verwendbarkeit der fraglichen Sprengpräparate. Die betreffenden Versuche sind nicht nur blos beschrieben, sondern wo nöthig durch Figuren erläutert und mit Schlussfolgerungen versehen. Das Werk vertritt den neuesten Standpunkt, welchen das obige technische Comité in dieser Frage einnimmt und hat nicht nur militärische, sondern auch bergmännische Wichtigkeit und kann Allen, welche sich mit Sprengtechnik beschäftigen, bestens empfohlen werden.

Der Inhalt verbreitet sich nach einigen einleitenden Worten über Holzsprengungen mit Dynamit, Ziegelmauerwerkssprengungen mit Dynamit, Bruchsteinmauerwerkssprengungen mit Dynamit, Eisensprengungen mit Dynamit, Versuche

---

1) E. Jacobsen, Chem.-techn. Repert. 1871 II.; Deutsche Industriez. 1872 p. 308.

2) Jahresbericht 1871 p. 320.

[redacted]

zur Ermittelung einer entsprechenden Zündpatrone für gefrorenes Dynamit, Versuche mit Dynamitzündschnüren, Sprengversuche mit comprimirter Schiesswolle.

2) Himly, Das Schiesspulver in Beziehung auf die gegenwärtigen Anforderungen an dasselbe. Kiel 1872. A. F. Jensen.

Blutlaugensalz.

W. T. Wenzell[1]) bereitet Ferridcyankalium zwar durch Einwirkung von Chlor auf Ferrocyankalium, wendet aber ersteres nicht direct, sondern als Chlorwasserstoffsäure an, indem er aus dieser das Chlor mittelst doppelt-chromsauren Kalis frei macht, wobei dann gleichzeitig auch Chromoxyd auftritt. In Gewichten ausgedrückt, bedarf man: 1 Theil doppelt-chromsaures Kali, 8,58 Theile krystallisirtes Ferrocyankalium, 3 Theile Chlorwasserstoffsäure von 1,16 spec. Gewicht. Man löst die beiden Salze in 60 Theilen heissem Wasser, giesst die Säure hinzu, erhitzt zum Kochen und setzt dieses unter zuweiligem Ersetzen des verdampften Wassers so lange fort, bis eine herausgenommene Probe Eisenoxydsalzlösung nicht mehr bläuet. Dann wird vom ausgeschiedenen Chromoxyde abfiltrirt, und das Filtrat krystallisirt. Damit kein Chromoxyd in Lösung komme, darf man von der Säure nicht mehr als das vorgeschriebene Quantum verwenden.

Ferd. Rhien[2]) macht Mittheilungen über die Darstellung von Ferridcyankalium. — Hierzu schlägt Verf. folgende Abänderung des Walter'schen Verfahrens vor. Man versetzt die kalte Auflösung des gelben [redacted]

oxalsaurem Ammoniak in der Regel Spuren von Kalk, welche durch einmaliges Umkrystallisiren vollständig entfernt werden. Als Vorzüge dieses Verfahrens sind anzuführen: 1. Dass die Umänderung des gelben Blutlaugensalzes bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt; 2. Dass nur eine Filtration nothwendig ist und kein Niederschlag ausgewaschen werden muss und 3. Dass, bis auf eine unbedeutende Menge, alles Ferridcyankalium durch Krystallisation erhalten werden kann. Der letzte Rest lässt sich durch Fällung mit Eisenvitriol verwerthen.

H. Rheineck[1]) beschreibt die maassannalytische Bestimmung des Eisens und Ferrocyans.

Ultramarin.

C. Unger[2]) theilte der chemischen Gesellschaft in Berlin (durch C. Rammelsberg) die fürwahr überaus merkwürdigen wir möchten fast sagen kaum glaubwürdigen Resultate seiner Untersuchung über Ultramarin mit. Im Eingange hebt er das bekannte Factum hervor, dass man über die Constitution des Ultramarins nichts wisse und die Annahme, dass darin Schwefelaluminium oder Schwefelnatrium oder ein Natriumpolythionat sei, mit der Thatsache nicht übereinstimme, dass Ultramarin von schmelzendem chlorsaurem Kali nicht zersetzt werde und selbst den Alkalien und den Nitraten in der Hitze einige Zeit widerstehe. Ultramarin gebe zwar beim Glühen mit Natron-Kalk nur eine Spur Ammoniak, mit geglühtem Phosphorsalz oder mit Alkalibisulfat geschmolzen, werde reichlich Stickgas frei. Dies erinnere an eine Beobachtung von Berzelius,[3]) der in seiner Anwendung des Löthrohres beim *Lapis lazuli* sagt, dass Phosphorsalz ihn unter fortwährendem Brausen zu einem farblosen Glase löse. Eine Vermuthung über die Natur des Gases, welches das Brausen bewirkt, findet sich aber nicht angegeben, obwohl es schon damals bekannt gewesen sein mag, dass der *Lapis lazuli* keine Kohlensäure enthält.

In einer Probe von künstlichem Ultramarin, welcher nachweisbar frei sowohl von Schwefelnatrium war, als auch von einer Säure des Schwefels, fand der Verf. nach Abzug von etwas Kaolin, welcher bei der Darstellung der Zersetzung entgangen war, und von etwas Natron, welches nachträglich in-

---

1) H. Rheineck, Dingl. Journ. CCII p. 154—159.

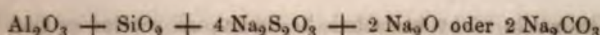
2) C. Unger, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 893; Dingl. Journ. CCVI p. 371; Polyt. Centralbl. 1872 p. 1544; Chem. Centralbl. 1872 p. 818; Reimann's Färberzeitung 1872 Nr. 46 p. 362; Bullet. de la soc. chim. 1873 XIX Nr. 2 p. 85; Chemic. News 1873 Vol. XXVII Nr. 688 p. 51.

3) In seiner Anwendung des Löthrohrs, Nürnberg 1837 3. Aufl. p. 286 sagt Berzelius: „Vom Borax wird der Lapis Lazuli unter beständigem Brausen zu einem klaren farblosen Glase gelöst. Das Stück, das im Glase während der Lösung liegt, leuchtet stärker als das Glas. Vom Phosphorsalz wird er unter fortgesetztem Brausen und mit derselben Feuererscheinung vollkommen zu einem farblosen Glase gelöst, ohne ein Kieselskelett zurückzulassen." (Die Red.)

Folge der Behandlung mit Salmiak ausgeschieden war, auf 12,6 Proc. Schwefel, 5,5 Proc. Stickstoff, oder gleiche Atome beider Elemente; ferner:

14,1	Proc.	Natrium,
14,4	„	Aluminium,
20,4	„	Silicium und
33	„	Sauerstoff aus dem Verlust.

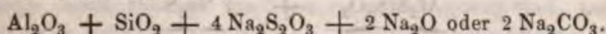
Der Sauerstoff, schliesst er, ist in diesem Ultramarin offenbar ganz oder zum Theil mit Natrium, Aluminium, Silicium zu Natron, Thonerde, Kieselsäure, also zu farblosen Körpern, verbunden. Andrerseits müssen sich die Elemente, welche den blauen Körper ausmachen, auch in atomistischen Verhältnissen vorfinden, und auf je 1 Atom Schwefel oder Stickstoff müssen wenigstens 1 Atom Natrium oder Aluminium oder Silicium oder Sauerstoff, falls davon ein Ueberschuss da ist, kommen. Nun gelatinirt Ultramarin bekanntlich mit Säuren, zum Beweise, dass die Kieselsäure wesentlich mit Basen verbunden ist. Zu dem blauen Körper können auf 1 Atom Stickstoff aber nur 1 Doppelatom Aluminium und 1 Atom Silicium gerechnet werden, und kein Natrium, weil sonst für die Kieselsäure des farblosen Körpers die Basis fehlen würde, ohne welche ein Gelatiniren mit Säuren nicht stattfinden würde. Die Annahme von nur 1 Doppelatom Aluminium im blauen Körper ist nach dem Verf. deswegen geboten, weil die gefundene Menge Aluminium bei weitem nicht 2 Doppelatomen entspricht; und die Annahme für nur 1 Atom Silicium, [redacted]



$$Al_2O_3 + SiO_2 + 4\,Na_2S_2O_3 + 2\,Na_2O \text{ oder } 2\,Na_2CO_3$$

bestand. Da die beiden Natronsalze jedoch für sich schon im Glühen in der Weise zersetzt werden, dass die Hälfte des Schwefels schwefelsaures Natron bildet, und diese Zerlegung schon früh beginnt; da ferner auch Silikate mit Natron und Thonerde entstehen: so ist es nur ein verhältnissmässig kleiner Antheil von Natronsalzen, welcher auf die Erden ultramaringebend wirkt.

Es ist nun die folgende Ueberlegung, welche den Verf. überzeugte, dass die gegebene Ultramarinformel auch wirklich Boden unter sich habe. Im künstlichen Ultramarin findet sich Silikat und ein Rest $= Al_2SiS_2N_2O_3$; von allen schwefelhaltigen Körpern ist es nur einer, der, und zwar mit Hülfe von kohlensaurem Natron Ultramarin giebt, und dann augenscheinlich am meisten, wenn das Gemisch besteht aus



$$Al_2O_3 + SiO_2 + 4\,Na_2S_2O_3 + 2\,Na_2O \text{ oder } 2\,Na_2CO_3.$$

Es zeigt sich, dass dabei $4\,Na_2SO_4$ entstehen (etwa nebenher laufende Reactionen, wie Bildung von Natriumpolysulfuret, von Silikat, können diese Betrachtung nicht alteriren; dadurch wird wohl die Quantität des Ultramarinkörpers vermindert, aber nicht seine Qualität geändert), also es zeigt sich, dass dabei $4\,Na_2SO_4$ entstehen, folglich ist der Rest $= Al_2SiNa_4S_4O_3$, welcher sich vom Rest im Ultramarin unterscheidet durch ein Plus von $2\,Na_2S$ und ein Minus von N_2. Nach dem Waschen bei Luftzutritt wird er zum ersten Mal analysirt (der Analyse der ursprünglichen Schmelze stellen sich allzuerhebliche Schwierigkeiten entgegen, man müsste im luftleeren Raume arbeiten), und findet sich jetzt bestehend aus Silikat und einem Rest $= Al_2SiS_2O_5$; folglich entstand dies letztere durch Abgabe von $2\,Na_2S$ und Aufnahme von 2 O. Wird die gewaschene und getrocknete Masse, welche nur unbedeutend und zwar blaugrün gefärbt ist, mit Salmiak geglüht, so wird sie zu kornblumenblauem Ultramarin: der Wasserstoff des Salmiaks bildet theils Wasser, theils entweicht er gasförmig; sein Chlor findet sich als Chlornatrium wieder; sein Stickstoff tritt mit dem Körper zusammen. Oder: die Masse wird in Schwefelgas geglüht, so behält sie ihre blass-blaugrüne Farbe, und wird darauf blau, wenn man sie an der Luft glüht. Oder auch: vor dem Glühen in Schwefelgas wird die Masse mit chlorsaurem Kali geschmolzen, so bleibt sie beim Glühen mit Schwefel ebenfalls blass-blaugrün und wird erst beim Glühen an der Luft zu Ultramarin. In allen diesen Fällen ging also der Anlagerung des Stickstoffs eine Desoxydation voraus. Vergleicht man aber die Zusammensetzung des kaum gefärbten Körpers mit der des daraus entstandenen Ultramarin's, oder sucht man die Gewichtsänderung zu bestimmen, welche der erste Körper bei seinem Uebergang in den zweiten erfährt, so findet man die Mengen der feuerfesten Bestandtheile und des Schwefels in beiden gleich gross, und es bleibt, da eine Gewichtsdifferenz mit Sicherheit nicht zu ermitteln ist (wenigstens nicht in Präparaten, die wie das in Rede stehende etwa 15 Proc. vom blauen Körper enthalten) nur die Annahme übrig, der durch Reduction abgeschiedene Sauerstoff müsse ganz nahezu ebensoviel wiegen, wie der eingetretene Stickstoff, oder gleiche Atome Sauerstoff seien ausgetauscht gegen gleiche Atome Stickstoff. Ist nun auch der diesem selbst be-

[redacted]

reiteten Ultramarin nicht besonders bestimmt, so scheint es dem Verfasser doch völlig unzweifelhaft, dass der Körper seine blaue Farbe ebenso dem Stickstoff verdankt, wie dies mit dem Eingangs analysirten der Fall ist.

Die Reihenfolge der Reactionen von der Beschickung an bis zum Ultramarin wäre nun nach dem Verfasser:



$$\underbrace{Al_2O_3 + SiO_2 + 4\,Na_2S_2O_3 + 2\,Na_2CO_3}_{\text{Beschickung.}} =$$



$$\underbrace{Al_2SO_2 + SiSO + 2\,Na_2S}_{\text{schwefelbasisches Oxysulphuret}} + \underbrace{4\,Na_2SO_4 + 2\,CO_2.}_{\text{welche entfernt werden.}}$$

Dazu 2 O der Luft =



$$\underbrace{Al_2SiS_2O_5}_{\text{Ultramarinogen}} + \underbrace{2\,Na_2S.}_{\text{welche entfernt werden.}}$$

Dazu S in Dampfform =



$$\underbrace{Al_2SiS_2O_3}_{\text{Oxysulphuret}} + \underbrace{SO_2.}_{\text{welche entfernt wird.}}$$

Dazu 2 N der Luft =



$$\underbrace{Al_2SiS_2O_3N_2.}_{\text{Ultramarin.}}$$

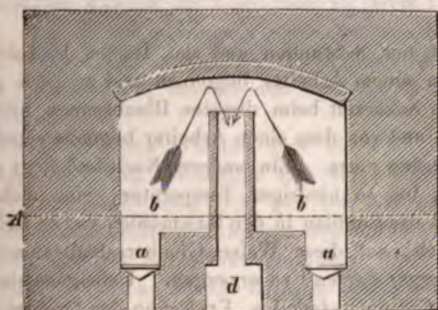
[redacted]

lb leichtgebrannter Kaolin, frei von noch unzersetztem Feldspath, wenn ;, je nach dem Thonerdegehalt, unter Beifügung von Kieselerde (feinst-ılenen Quarz, Infusorienerde etc.) Die Mischungen schwanken je nach ınzuwendenden Oefen und Steinkohlen etwa zwischen folgenden Ver-ssen:

100 Kaolin	bis :	100 Kaolin
90 Soda	bis :	95 Soda
110 Schwefel	bis :	120 Schwefel
10 Harz	bis :	15 Harz
10 Kohle		

Die Mischungen werden erst ohne Schwefel und Harz feinst gemahlen, hierauf muss die grösste Sorgfalt verwendet werden, da der Erfolg tentheils davon abhängt; nachdem sie so fein genug sind, mengt man pulverisirten Schwefel und Harz bei, und lässt noch zweimal durch die e laufen. Die Masse wird dann locker in Häfen gefüllt. Die Häfen 0,26 Meter hoch, oben 0,20 Meter, unten 0,15 Meter (Alles im Lichten) die Wandstärke ist oben 0,01 Meter, unten 0,02 Meter. Die Deckel ı einen eingreifenden Rand von 0,01 Meter Höhe. Die gefüllten Häfen en nun mit sandhaltigem Lehm dicht geschmiert und getrocknet, und mit einem nassen Pinsel nochmals alle kleinen Risse dicht gestrichen angsam trocknen gelassen. Die Einrichtung der Oefen ist aus der bei-enen Zeichnung Fig. 27 und 28 ersichtlich. Sie sind quadratisch, mit

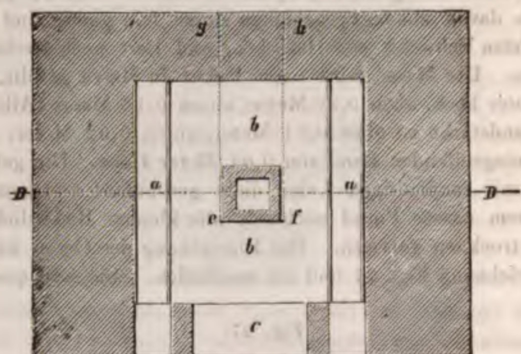
Fig. 27.



rungen an jeder Seite und einem kleinen Schornstein im Kreuzungspunkt Diagonalen. Die Rauchcanäle gehen unter dem Ofen durch nach dem tschornstein. Die Häfen werden umgestürzt, d. h. auf den Deckeln nd, eingesetzt. Im Beginn wird langsam geschürt, so dass erst nach Stunden der Ofen auf seiner richtigen Gluth (dunklen Rothgluth) steht, relcher er, je nach dem Zusatz von Harz, der Grösse der Oefen und e der Häfen, 13—20 Stunden erhalten wird. Jedes, auch das mindeste rhitzen verhindert das Blaubrennen; die Grenzen innerhalb deren es indet, sind eng, doch haben einige Probebrände hierin für ein

Heizer bald Sicherheit gebracht. Nach langsamer Abkühlung kann der geöffnet werden. Die Masse muss in ein schön röthliches Blau verwa sein, welches äusserst zart, weder an den Rändern der Häfen weiss, no Innern ungar sein darf, und ohne „regalisirt" zu werden sofort i Wässerung gebracht werden kann. Ist dies nicht Alles im vollkomme Maasse und allezeit sicher der Fall, so verschwindet der Vortheil de rühmten Blaubrennerei, welcher eigentlich nur darin besteht, dass ein maliger Gefässwechsel erspart wird. Es ist dieselbe Zeit nöthig wie Grünbrennen und Rösten, denn ein Grünbrand von 28 Centner Rohmas

Fig. 28.



einem Ofen dauert nur 8 Stunden und das Rösten höchstens 10 Stu Beides kann je von einem Arbeiter begonnen und zu Ende geführt we was bei der langen Schürzeit beim directen Blaubrennen nicht der Fal sondern derselbe Brand von dem einen Arbeiter begonnen und von eine deren vollendet werden muss. Ein anderer Nachtheil liegt darin, das Ultramarinbildung, bei so niedriger Temperatur, eine mehr oberfläch bleibt, und desshalb das Rohblau in den Nassmühlen viel zu hell wird. En ist es nicht möglich, auf diese Weise Glaubersalzultramarin oder di genannten „Nürnberger Sorten" zu erzeugen. Uebrigens sind die Prod bei vollkommenem Gelingen, tadellos. Erklärung der Ofenzeichnung (Fi und 28): a) zwei Feuerungen, b) Herd zum Daraufstellen der Häfen (4 übereinander), c) Einsatzöffnung, d) und e) f) g) h) Canal nach dem H schornstein. Die Pfeile geben die Richtung der Flamme.

E. Fürstenau[1]) macht Mittheilung über Ultramarin fälschung. Seit einigen Jahren kommen, im Handel Ultramarinsorten welche, bei ziemlicher Dunkelheit, doch sehr billig verkauft werden; sie mit Weiss gemengt, obschon dies wenig bemerkbar ist. Reibt man nun

1) E. Fürstenau, Dingl. Journ. CCV p. 130; Polyt. Centralbl. 1872 p. *Chem.* Centralbl. 1872 p. 38; Deutsche Industriez. 1872 p. 335.

kleine Probe mit dem Messer auf Papier, und legt dann das verriebene er auf das ursprüngliche, so erscheint es als ein schmutziger, heller , und dieses helle Pulver ist auch die eigentliche Farbe. Da dies ohne nicht zu erkennen ist, so bemerkt der Käufer gewöhnlich erst beim rauch, dass er mit diesen Sorten betrogen ist. Will man diese Sorten gen, so siebt man einen nicht zu groben Ultramarin mit Weiss gemengt oder dreimal gut durch. Das anzuwendende Weiss muss die Eigen- haben, mit Wasser angefeuchtet durchscheinend zu werden und sich in Wasser zu lösen; dies thut gemahlener krystallisirter schwefelsaurer , also gemahlener Alabaster, Fasergyps, Marienglas. Das gut gesiebte nge wird nun mittelst einer ganz feinen Brause möglichst gleichmässig euchtet und durchgeschaufelt, bis es sich eben in der Hand ballt und trockenes Pulver mehr zu sehen ist. Man lässt es nun 3 bis 4 Stunden n, siebt dann die Masse durch ein mittelfeines Sieb, bedeckt sie mit ten Tüchern und lässt sie 1 bis 2 Tage stehen. Endlich trocknet man Vaare bei mässiger feuchter Wärme, je langsamer, desto besser. Das tene Product ist noch körnig und muss durch einen Cylinderbeutel mit m beweglichen Chasseur gebeutelt und nicht auf einer Bürstmaschine gebürstet werden. Trocknen bei einer Temperatur, welche das auf- nmene Wasser nicht wieder vollkommen entfernt, ist die Hauptsache; Körnchen des Weiss müssen durchscheinend bleiben und der durch die lösung sich anhängende feinste Ultramarinstaub soll durch zu rauhes n nicht wieder vom Weiss abgerieben werden. Beachtet man diese chtsmassregeln, so erhält man Gemenge von Weiss und Ultramarin, e auf den ersten Anblick, im Verhältniss zu ihrem Preis, sehr vortheil- aussehen. Es ist daher jedem Verbraucher von Sorten im Preise von 10 Thlr. sehr anzurathen, sich erst durch Zerreiben einer kleinen Probe Ultramarin herzustellen, welcher den richtigen Werth der angebotenen re repräsentirt.

W. Stein[1]) hat seine Arbeiten über die Theorie der Körper- ben[2]) fortgesetzt und beschäftigt sich jetzt mit den Restfarben. er hat Verf. für die Bildung einer gewissen Art von Körperfarben eine rung auf die besondere Mitwirkung von weissem Lichte gegründet, welche in folgende allgemeine Sätze zusammenfassen lässt:

1) Alle Farben, welche die zur Bildung von Weiss erforderlichen (leu- nen) Elemente enthalten, erleiden unter dem vorherrschenden Einflusse er Lichtschwingungen eine Zerlegung.

2) Diese Zerlegung besteht darin, dass durch die vorherrschende Be- ng des weissen Lichtes die leukogenen Elemente genöthigt werden, in ntsprechenden Verhältnissen zu Weiss zusammen zu treten.

So ausgedrückt, ist die Erklärung unabhängig von dem, was man als eukogenen Elemente ansehen will. Verf. hat dafür Roth, Gelb und Blau

1) W. Stein, Journ. f. pract. Chemie 1872 V p. 39[illegible] Dingl. Journ. CCV 3; Polyt. Centralbl. 1872 p. 789; C[illegible]

2) Jahresbericht 1871 p. 338.

genommen, nicht um den durch Forscher Helmholtz eingeführten Ansichten entgegen zu treten, — dies würde ihm als einem Laien auf diesem Gebiete schlecht anstehen, — sondern einestheils, weil sie zur Erklärung der von ihm untersuchten Fälle ausreichten, anderntheils aber, weil sie in der That die denkbar einfachsten Farben, wirkliche Farbenelemente sind. Er möchte daher um der Sache willen darauf hinweisen, dass mutato nomine seine Erklärung sich mit jeder Anschauungsweise verträgt, welche zugiebt, dass Weiss aus farbigen Elementen entstehen kann. So wenig dies bestritten wird und bestritten werden kann, so sicher ist es auch, dass die Bildung von Weiss nur *bei einem bestimmten Mischungsverhältnisse* jener farbigen Elemente stattfindet. Daraus folgt, dass in mehrtheiligen Farben, welche uns ja nur darum als Farben erscheinen, weil sie die leukogenen Elemente in anderen Mischungsverhältnissen enthalten, der im Ueberschusse vorhandene Theil zum Vorschein kommen muss, nachdem der leukogene Theil in Weis übergeführt worden ist. Die auf solche Weise zu Stande gekommenen Farben, sie seien einfach oder zweitheilig, kann man Restfarben nennen.

Man darf annehmen, dass es viele hierher gehörige Farben giebt, ohne dass wir uns dessen bewusst sind. Denn so scharf unser Gesichtssinn, verglichen mit den übrigen Sinnen, ist, so schwer und meist unmöglich wird es uns, in einer gegebenen Farbe kleine Beimengungen einer zweiten oder dritten Farbe zu erkennen. Es steht uns jedoch, wie Verf. glaubt, in dem Weiss ein Mittel zu Gebote, durch welches bei sachgemässer Anwendung eine Analyse solcher Farben möglich werden kann. Dass das Braun zu dieser Kategorie zu rechnen sei, wird wohl nicht beanstandet werden, und für das Schwarz, von dem Verf. in seiner Abhandlung über Ultramarin ausgegangen ist, lässt es sich leicht beweisen. Dem, was er schon früher in dieser Beziehung beigebracht habe, fügt er noch Folgendes bei. Wir können an allen zweitheiligen Farben mindestens drei Varianzen unterscheiden, nämlich 1) die neutrale Mischung, in welcher keiner der beiden Bestandtheile sich besonders bemerklich macht, 2) eine Mischung, worin der eine, und 3) eine solche, worin der andere Bestandtheil vorherrscht; beispielsweise beim Violett 1) neutrales, 2) Blauviolett, 3) Rothviolett. Dem entsprechend sind an dreitheiligen Farben mindestens vier Varianzen möglich, und wir unterscheiden in der That an dem Braun ausser dem neutralen Tone noch Gelbbraun, Rothbraun und Schwarzbraun (eigentlich Blaubraun). Wäre nun für das Schwarz das sogenannte Kohlschwarz der neutrale Zustand, so würden die Varianzen sein: Blauschwarz, Rothschwarz, Gelbschwarz. Die beiden letzteren sind indessen nicht sprachgebräuchlich, und man wird sogleich einsehen, warum. Wenn man z. B. Frankfurter Schwarz mit Chromroth und Weingeist, allgemein wenn man Schwarz mit Roth mischt, so geht es in Braun über. Das Braun ist also eigentlich nur eine Varianz des Schwarzen, d. h. Schwarz mit Roth. Da wir nun wissen, dass man Braun aus Roth, Gelb und Blau darstellen kann, so folgt von selbst, dass Schwarz dieselben Bestandtheile ohne alles oder mit einem geringeren Antheile von Roth enthalten muss. Das Erstere ist gänzlich unwahrscheinlich, da nur Blau und Gelb übrig bleiben würden, die ja eine grüne Mischung bilden. Ist daher nur das Letztere annehmbar, so fragt es

sich noch, welcher Bestandtheil im Schwarzen vorherrscht; denn einer oder der andere muss im Vergleich zur Mischung des Braunen vorherrschen, weil sonst nur wieder Braun zum Vorschein kommen könnte. Die folgenden Versuche werden hierauf Antwort geben: 1) Wenn man gleich grosse Volumina Schweinfurter Grün einerseits und Frankfurter Schwarz andererseits mit je einem halben Volumen Chromroth und Weingeist mischt, so entsteht im ersten Falle Olivengelb, im zweiten Braunroth. Daraus folgt, dass im Schwarz weniger Gelb als im Braun nicht nur, sondern auch als im Grün vorhanden sein muss, dass darin, mit anderen Worten, das Blau vorherrscht. Denn wenn man dem neutralen Grün Gelb entzieht, wird es Blaugrün. 2) Mischt man zu Frankfurter Schwarz Zinkgelb mit Weingeist, so entsteht ein tiefes, dem sogenannten Russischen ähnliches Grün, was gleichfalls das Vorherrschen des Blau im Schwarz bestätigt. Bekanntlich erscheinen die tiefsten Töne von Blau, Grün, Violett und Braun als Schwarz, und wir erkennen erst die eigentliche Farbe, wenn wir sie im durchgehenden Lichte bei dünner Schicht, im reflectirten Lichte bei schief auffallenden Strahlen betrachten. Dies heisst aber nach des Verf. Ansicht so viel, als wenn wir sie mit weissem Lichte mischen. Die angeführten Versuche sprechen dafür, dass diese tiefen und tiefsten Töne in der That Schwarz enthalten, also eigentlich Varianzen des Schwarz darstellen, welches unter den angeführten Umständen der Beobachtung nur zerlegt wird. Die Natur des körperlichen Schwarz glaubt der Verf. hiermit zur Genüge dargethan zu haben, wie auch aus dem zuletzt Angeführten hervorgeht, dass dessen Mischung variiren kann.

Es könnte nun noch gefragt werden, wie es komme, dass, wenn des Verf. Ansicht von den Restfarben richtig sei, dreitheilige Farben überhaupt bestehen können, mit anderen Worten, warum ihre leukogenen Bestandtheile nicht ohne Weiteres zu Weiss sich ergänzen? Darauf lässt sich *per analogiam* mit dem Hinweise auf viele chemische Verbindungen antworten, in denen die Elemente zur Bildung verschiedener einfacheren enthalten sind, z. B. von Kohlenoxyd und Wasser in der Ameisensäure, von Kohlensäure und Alkohol im Zucker etc., ohne dass diese dennoch entstehen, wenn die Gleichgewichtslage der Elemente nicht durch irgend welche Einwirkung gestört wird. Doch lassen sich auch zwei directe Antworten geben, von denen in verschiedenen Fällen wahrscheinlich bald die eine, bald die andere richtig ist. Entweder schwingt eine Lichtwelle, die fähig ist, in mehrere andere von verschiedener Länge zerlegt zu werden, als Ganzes und theilt ihre Bewegung direct dem Sehnerven mit, oder es schwingen jene Wellen von verschiedener Länge neben einander, ohne sich zu stören oder zusammenzufliessen, versetzen aber, indem sie auf den Sehnerven treffen, diesen in dieselbe Bewegung, wie die erstere. In einem Falle ist also die Farbenschwingung schon ausserhalb des Auges fertig, im anderen kommt sie erst im Sehnerven zu Stande. In beiden Fällen aber lässt sich voraus sagen, dass eine Aenderung der Erscheinung nur durch eine Abänderung der ursprünglichen Bewegung erfolgen werde. Von anderen Möglichkeiten abgesehen, geschieht dies, wenn weisse Lichtwellen die des betreffenden farbigen Lichtes *vollständig durchdringen* und in sich aufnehmen. Es kann *aber auch geschehen*, wenn an die Stelle des weissen Lichtes ein

[redacted]

farbiges tritt, wenn also zwei oder mehrere Wellensysteme von mehrfarbigem Lichte auf einander treffen und zu einer Welle von mittlerer Länge in einander fliessen. Bei körperlichen Mischungen findet das vollständige Ineinanderfliessen nicht leicht statt, wird jedoch befördert durch Zumischung weisser Körper. So z. B. erhält man durch nasse Mischung von Chromorange mit Manganviolett ohne Weiteres nur Braunroth, welches jedoch durch Beimischung einer angemessenen Menge von kohlensaurer Magnesia in Rosa übergeht. Lässt man dagegen spectrales Orange über violett fallen, so entsteht, wie Helmholtz gezeigt hat, Rosa sofort. Mit Hilfe von Spectralfarben lässt sich demnach Braun, ebenso schwarz überhaupt, nicht erhalten, weil die verschiedenen Wellensysteme sich sofort in einander auflösen, und nur Restfarben übrig bleiben.

Wenn nun beim Uebereinanderfallen des gelben und violetten Spectrums Blassrosa erhalten wird, so ist dieses eben so gut, wie im ersten Falle, eine Restfarbe, und ihr Auftreten findet nach der neuen Theorie in der Annahme eine Erklärung, dass in den genannten Spectralfarben mehr Roth im Verhältniss zum Gelb und Blau enthalten ist, als zur Bildung von Weiss erfordert wird. Doch überlässt Verf. die Entscheidung den Fachmännern und möchte schliesslich nur noch darauf hinweisen, dass, wie aus dem Vorstehenden sich erkennen lässt, die Restfarben-Theorie in ihrem Wesen gar nicht neu, sondern nur eine consequente und erweiterte Anwendung von der Theorie der Complementärfarben ist.

[redacted]

draulischen Pressen comprimirt, zu versenden (Kalialaun enthält 45,5 Proc., Ammoniakalaun 48,1 Proc. Wasser).

H. Aitken und R. Mc. Alley[1]) setzen (nach einem englischen Patente bezüglich der Alaunbereitung) die zur Alaunbereitung dienenden Rohmaterialien (wahrscheinlich schottische Alaunschiefer? D. Red.), statt sie zu rösten, nur einer verkohlenden Hitze aus.

B. E. R. Newlands[2]) liess sich (für England) ein Patent ertheilen auf folgende Alaungewinnung. Man löst natürliche phosphorsaure Thonerde in Schwefelsäure, versetzt die decantirte Lösung mit schwefelsaurem Ammoniak und lässt die Lösung krystallisiren. J. Townsend[3]) (in Glasgow) behandelt die Aluminiumphosphate mit Salzsäure, um neben Alaun auch Phosphorsäure zu gewinnen. P. Spence[4]) lässt (nach einem englischen Patente) die Mutterlaugen von der Alaunbereitung in Bleigefässen bis auf etwa 5⁰ abkühlen, wodurch grössere Mengen von Alaun heraus krystallisiren. (Wo findet sich massenhaft phosphorsaure Thonerde? D. Red.)

Es wurde bereits 1864[5]) erwähnt, dass in der Wochein in Krain (nächst der Station Lees der Laibach-Tarviser Bahn) ein reiches Lager von Bauxit oder Wocheinit[6]) aufgefunden worden sei. Wie zu erwarten, ist dieser Fund rasch ausgebeutet worden und es werden von dort jetzt schon jährlich ca. 30,000 Ctr. exportirt. Ed. Drechsler[7]) (in Wien) hat neuerdings dieses Mineral untersucht. Der Bauxit besass eine geringe Härte und bestand aus zwei Partien, von denen eine dunkelroth, die andere lichtroth erschien. Durch die Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure liess sich derselbe unter gewöhnlichen Umständen nur langsam aufschliessen und es blieb bei einem Versuch nach einmaliger Behandlung mit der genannten Säure ein 14 Proc. betragender Rückstand, der allerdings durch wiederholte Digestion mit Schwefelsäure weiter gelöst werden konnte. Durch Schmelzen mit schwefelsaurem Kali oder durch Behandlung mit Schwefelsäure im zugeschmolzenen Glasrohre konnte dieser Bauxit leicht und vollkommen aufgeschlossen werden. Zur Analyse wurden sowohl die dunklen als auch die lichter gefärbten Theile des Minerals getrennt angewendet und folgende Resultate erhalten.

---

1) H. Aitken und R. Mc. Alley, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872, p. 123.

2) B. E. R. Newlands, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872, p. 124.

3) J. Townsend, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872, p. 396.

4) P. Spence, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872, p. 542.

5) Jahresbericht 1864, p. 21, 22, 272; 1865, p. 323; 1867, p. 267; 1869, p. 359; 1870, p. 229.

6) Jahresbericht 1865, p. 324; 1866, p. 252; 1867, p. 267.

7) Ed. Drechsler, Wochenschrift des niederösterreichischen Gewerbevereins 1872, X, p. 106; Dingl. Journ. CCIII p. 479; Berg- und hüttenm. Zeit. 1872, p. 208; Polyt. Centralbl. 1872, p. 542; Chem. Centralbl. 1872, p. 233; Deutsche Industriezeitung 1872, p. 108.

	a. dunkel gefärbter Theil-Proc.	b. licht gefärbter Theil-Proc.
Thonerde	63,16	72,87
Eisenoxyd . . .	23,55	12,49
Kieselsäure . . .	4,15	4,25
Wasser	8,34	8,50
Kali, Natron, Lithion . . .	0,79	0,78
Titansäure . . .	Spur	Spur
	99,99	99,89

Die Analyse, welche ähnliche Resultate ergab, wie die früher erwähnten Untersuchungen des Bauxit von Feistritz in Oberkrain, zeigt, dass der Thonerdegehalt des Bauxit (Wocheinit) aus der Wochein ein sehr hoher ist und dieser hohe Thonerdegehalt lässt denselben als ein zur Darstellung von Thonerdepräparaten, als Alaun, Thonerde-Natron, schwefelsaurer Thonerde etc. sehr geeignetes Mineral bezeichnen, wogegen aber bemerkt werden muss, dass die analysirten Proben des Krainer Bauxit sehr viel Eisenoxyd enthielten, welches allerdings einen störenden Einfluss auf die Verwendung dieses Rohmaterials für die chemische Industrie hat.

Ueber das Chloralum[1]) sind im Laufe des Jahres 1871 mehrere Arbeiten erschienen, so von H. Fleck[2]) und von Alex. Müller[3]). Fleck spricht sich über das Chloralum in folgender Weise aus:

Die im Anfang des vorigen Jahres errichtete chemische Centralstelle [redacted]

Als Desinfectionsmittel empfiehlt die Chloralum-Company: Das Chloralum als sicherstes, geruchloses und ungiftiges Desinfectionsmittel, zur Desinfection von Latrinen und Schlinggruben, Ställen, Schlachthäusern, Gassenrinnen und Strassenkoth, zum äusserlichen und innerlichen Gebrauch bei Halsleiden, Diphteritis, Scharlachfieber, Blattern etc. Zur chemischen Untersuchung wurde der flüssige Inhalt eines sauber etiquettirten Gefässes im Gewicht von 637 Gramm im Volumen eines halben Liters, und im Preis von 15 Sgr. verwendet. Diese Flüssigkeit enthält:

82,32	Proc.	Wasser
0,15	,,	Chlorblei
0,10	,,	Chlorkupfer
13,90	,,	Chloraluminium
0,42	,,	Chloreisen
3,11	,,	Chlorcalcium mit Gyps
100,00	Proc.	

2. Chloralum-Powder als Absorptionsmittel vor organischen Verunreinigungen, als Antisepticum und Adstringens in der Vermischung mit Weizenmehl genossen, sowie als Desinfectionsmittel der Eisenbahnwagen, Schiffe, Aborte, Ställe, Rinnsteine etc. empfohlen. Zur Untersuchung war gegeben eine ebenfalls schön etiquettirte Blechbüchse, enthaltend ein weisses Pulver im Gewicht von 370 Gramm und im Preis von 5 Sgr. Dasselbe enthält:

0,72	Proc.	Chlorarsen
0,55	,,	Chlorblei
0,37	,,	Chlorkupfer
52,53	,,	Chloraluminium
1,55	,,	Chloreisen
11,51	,,	Chlorcalcium,
0,72	,,	Gyps
32,15	,,	Thon und Kieselerde
100,00	Proc.	

3. „*Chloralum-Wool and Wadding*", empfohlen als blutstillendes Mittel und Antisepticum bei frischen oder eiternden Wunden und Krebsgeschwüren, als Desinfectionsmittel für Särge und Leichen. Zur Untersuchung gegeben war ein sauber etiquettirter Beutel aus wasserdichtem Gewebe, enthaltend 35 Gramm einer mit 1,73 Gramm festem Chloralum oder mit 9,80 Gramm flüssigem Chloralum getränkten und getrockneten Watte im Preis von 20 Sgr. Diese analytischen Resultate lassen nun über den Ursprung und die Darstellungsweise der Chloralum-Präparate und deren wahren Werth keinen Zweifel. Die Fabrikation derselben ist folgende: Ein kalkhaltiger, schwach eisenhaltiger Thon wird mit roher, rauchender Salzsäure übergossen und soweit möglich gelöst. Die concentrirte, über dem ungelöst gebliebenen Thon geklärte Flüssigkeit wird abgezogen und in Flaschen als „Chloralum" verkauft (der Name ist auf den Gehalt an Chloraluminium zurückzuführen). Der abgeschiedene Schlamm wird sammt der anhängenden Flüssigkeit in Bleipfannen eingedampft, eingetrocknet und liefert das „Chloralum-Powder". In das

Chloralum selbst wird Baumwolle oder Watte eingetaucht, damit getränkt, ausgedrückt und getrocknet. Der Arsen-, Blei- und Kupfergehalt der Präparate ist auf die Unreinheit der angewendeten Lösungsmittel der Salzsäure, sowie auf die Apparate, in welchen die Auflösung des Thones erfolgte, zurückzuführen. Der reelle Werth des Inhaltes der Flasche mit Chloralum, welche zu 15 Sgr. verkauft wird, ist nicht über 2 Sgr. zu veranschlagen. Der Werth des Chloralum-Powder, welches in Blechbüchsen für 5 Sgr. verkauft wird, ist als eingetrockneter Abfall, nicht höher als 1 Sgr. zu taxiren. Die Chloralum-Watte, welche zu 20 Sgr. verkauft wird, hat den Werth von höchstens $^1/_2$ Sgr. Eine Auflösung von 10 Gramm schwefelsaure Thonerde in 1 Pfd. Brunnenwasser ersetzt in allen Fällen die obigen Präparate, bei denen alle Bestandtheile, ausser dem Chloraluminium, als Verunreinigungen, resp. Vergiftungen zu betrachten sind, und übersteigt den Werth von 1 Sgr. nicht. Die Bedeutung des Chloralum als Desinfectionsmittel zu prüfen, wurden gleiche Volumen Cloakenflüssigkeit mit Chlorkalk, Alaun, Eisenvitriol, Chloralum, Aetzkalk, Chlormagnesium behandelt und die geklärte Lösung auf ihren Gehalt an Fäulnisstoffen mittelst alkalischer Silberlösung geprüft. Der Wirkungswerth dieser Desinfections- und Klärungsmittel liess sich dann durch folgende Zahlen ausdrücken:

Chlorkalk	desinficirt	100,0	Proc.	Fäulnisstoffe
Aetzkalk	,,	84,6	,,	,,
Alaun	,,	80,4	,,	,,
Eisenvitriol	,,	76,7	,,	,,
Chloralum	,,	74,0	,,	,,

[redacted]

analysirt worden, welcher durch E. Schering in Berlin authentische Proben erhielt. Die Ergebnisse der Untersuchung sind folgende:

1. Chloralum zeigte sich als eine dünne Flüssigkeit von hellölgelber Farbe, von schwachem, an rohe Salzsäure erinnernden Geruch und von mässig starker Acidität; als Zusammensetzung ergab sich:

16,0	Proc.	Chloraluminium,
1,7	,,	Chlorcalcium (bezügl. -Magnesium),
0,1	,,	schwefelsaure Alkalien,
1,2	,,	Salzsäure,
19,1	Proc.	gelöste Bestandtheile wasserfrei,
80,9	,,	Wasser
100,0	Proc.	Summa.

Das vorhandene Chloraluminium (16 Proc. der Lösung) entspricht einem Gemenge von 21 Proc. Chlornatrium mit

	$17^1/_2$	Proc.	wasserfreier schwefelsaurer Thonerde,
oder	40	,,	krystallisirter ,, ,,
oder	57	,,	Kalialaun ,, ,,

2. Chloralum-Powder zeigte sich als eine weisse, chlorkalkähnliche, aber geruchlose Masse. Nach der Analyse berechnet sich folgende Zusammensetzung:

20,9	Proc.	Wasser,		
40,7	,,	löslich in Wasser, nämlich:		
		13,4	Proc.	Chloraluminium,
		4,1	,,	schwefelsaure Thonerde,
		9,1	,,	schwefelsaurer Kalk,
		14,1	,,	schwefelsaures Natron,
15,5	,,	in Salzsäure lösliche Thonerde,		
22,9	,,	unlöslich in Salzsäure, nämlich:		
		13,5	Proc.	Kaolin, wasserfrei,
		9,4	,,	freie Kieselsäure,
100,0	Proc.	Summa.		

Fluor und Phosphorsäure fanden sich nicht vor. Auch die von H. Fleck gefundenen Chlorverbindungen von Blei, Kupfer und Arsen werden von Alex. Müller nicht erwähnt. Zweifelsohne stehen das flüssige und das feste Chloraluminiumpräparat in einem engen genetischen Zusammenhang und ebenso sicher dürften beide als technische Nebenproducte anzusprechen sein. Nach den accessorischen Bestandtheilen zu urtheilen, möchte A. Müller dieselben nicht sowohl für Nebenprodukte der Thonerdeindustrie als vielmehr der Sodaindustrie halten, und zwar erzeugt zur Verwerthung der Salzsäure. Ihre Herstellung könnte in folgender Weise geschehen. Rohe, aber ziemlich eisenfreie Salzsäure lässt man unmittelbar auf schwach gerösteten Porzellanthon einwirken. Die resultirende concentrirte Lösung ist das flüssige Chloraluminium. Das Ungelöste wird unter Zusatz von etwas Chlornatrium und Schwefelsäure oder dem Rectificationsrückstand der rohen Salzsäure bei gelinder Hitze getrocknet und ist das Chloraluminiumpulver.

F. Versmann[1]) richtete an Mr. Charles S. Clarke Esq., (*Secretary to the Chloralum Company*, 1 *Winchester Buildings*) folgendes Schreiben:

„In Erwiderung Ihres Werthen benachrichtige ich Sie, dass ich die mir gesendete Copie des von Prof. H. Fleck veröffentlichten Gutachtens über Ihre Chloralumpräparate erhalten und sorgfältig durchgelesen habe. Nachdem ich auf Ihren Wunsch häufig und seit längerer Zeit Ihre Präparate analysirt, auch eine Reihe von vergleichenden Versuchen in verschiedenen Richtungen mit denselben angestellt habe und mit Ihrem Fabrikationsverfahren völlig vertraut bin, darf ich mir wohl ein Urtheil über den Werth besagten Gutachtens erlauben. Ich will gleich bemerken, dass ich den gegebenen Analysen und darauf gegründeten Schlussfolgerungen nicht beistimmen kann, sondern denselben schroff entgegentreten muss und an deren Richtigkeit entschieden zweifle. Diese meine unumwundene Meinung rücksichtslos zu geben, glaube ich Ihnen schuldig zu sein, da Prof. Fleck sich als unparteiischen Richter darstellt, während die ganze Abhandlung eine grosse Einseitigkeit oder Unkenntniss der Sachlage bekundet und es doch möglich wäre, dass die starken Ausdrücke in den Schlussfolgerungen in den Augen einiger Leser den Anschein der Wahrheit gewinnen könnten. Nachdem Prof. Fleck seine Analysen gegeben, behauptet er, dass diese über den Ursprung und die Darstellungsweise der Chloralumpräparate und deren wahren Werth keinen Zweifel lassen und giebt alsdann eine detaillirte Beschreibung der Fabrikation nicht als möglichen Falls, sondern als feststehende Thatsache. Diese Beschreibung ist völlig irrig und weicht das in derselben gegebene Verfahren von der auf Ihrer Fabrik befolgten Methode in jeder Beziehung ab. — Da nun die Analysen den so häufig hier gemachten Resultaten ebenso stark widersprechen, so liegt die Vermuthung nahe, dass die Fabrikationsweise erst combinirt wurde und dann die Analysen darauf basirt sind. Diese Annahme wird durch folgende Betrachtungen gerechtfertigt: 1. Der Procentsatz von Chloralum in der Lösung und den Pulvern weicht von dem hier regelmässig und häufig bestimmten wesentlich ab. 2. Eine in der wirklichen Fabrikation des Pulvers nie fehlende Verbindung ist Schwefelsäure, deren Salze als Verunreinigung zum Betrag von 10 Procent und mehr auftreten, während weniger als $^1/_2$ Proc. in der Form von Gyps angegeben ist. (Alex. Müller fand in dem Chloralum-Powder den Angaben Versmann's entsprechende Mengen Schwefelsäure. D. Red.) 3. Ein Pulver, das nach der Analyse 52 Procent Chloralum und 11 Procent Chlorcalcium enthalten, also zu fast $^2/_3$ aus höchst hygroscopischen Verbindungen bestehen soll, enthält, trotzdem die Analyse in die zweite Decimalstelle geht, keine Spur Feuchtigkeit, was mit einem von hier versendeten, also jedenfalls nicht ganz frischen Präparat einfach unmöglich ist. Diese aus den Analysen folgerecht entspringenden Deductionen berechtigen, den Werth der Analysen selbst gänzlich in Frage zu stellen. Selbstredend enthält ein Präparat, welches auf chemische Reinheit keinen Anspruch macht, mehr oder weniger Verunreinigungen; ich muss aber bemerken, dass es mir nie gelungen ist, Arsen oder Kupfer in denselben nachzuweisen. (Damit

1) *F. Versmann*, Deutsche Industriezeitg. 1872. p. 87.

stimmt das Ergebniss der Analyse Alex. Müller's überein. D. Red.) Salzsäure oder Apparate, die Kupfer oder Arsen abgeben könnten, werden in der Fabrikation nicht angewendet, also ist die in dem Berichte gegebene Erklärung über den Ursprung dieser Unreinigkeiten nicht zutreffend. Die Wirkung Ihrer Präparate betreffend, so ist es wohl bekannt, dass das Chloralum als Deodorisirungsmittel kräftiger als andere Verbindungen wirkt in Folge seiner starken Verwandtschaft und Anziehungskraft zum Ammoniak und diesem ähnlichen Verbindungen. Bezüglich der in der Tabelle gegebenen Resultate über den Werth als Desinficirungsmittel entsprechen hier angestellte Versuche denselben nicht und können Sie wohl mit Ruhe auf die Ausbreitung und den Verbrauch Ihrer Präparate in diesem Lande verweisen; dieselben sind seit mehreren Jahren in ausgedehntestem Massstab in den grössten Mengen und unter den verschiedensten Verhältnissen verwendet, von Aerzten und anderen Fachmännern strenger Prüfung unterworfen und stets derselbe günstige Erfolg erzielt, nie aber irgend eine schädliche Wirkung bemerkt worden. Sie können auch kein günstigeres Zeugniss über die Wirksamkeit Ihrer Präparate beibringen, als die Thatsache, dass das hiesige Handelsministerium (*Board of Trade*) dieselben seit einiger Zeit in die beschränkte Liste der gesetzlich auf allen Schiffen zu haltenden Desinficirungsmittel nicht allein aufgenommen, sondern sogar an die Stelle des Chlorzink gesetzt hat, welches als nicht ungefährlich ausgeschieden ist. Die Präparate, welche im Deutschen der Kürze wegen sehr richtig Chloralum genannt werden könnten, tragen ihren Namen in unzweideutigster Weise und dürfen deshalb sicher nicht Geheimmittel genannt werden. Die Andeutungen über den Preis liegen ausser meinem Bereich, ich glaube aber im Obigen bewiesen zu haben und ich spreche diese meine Meinung auf's Kräftigste aus, dass die Warnung im Interesse der allgemeinen Gesundheitspflege in jeder Beziehung ungegründet und unzutreffend ist."

H. A. Tilden[1]) liess sich ein Desinfectionsmittel (für England) patentiren, das ein Gemenge ist von Bromaluminium mit Chloraluminium, dem man auch noch etwas Jod zusetzen könne.

Bleipräparate.

Die Fabrikation der Mennige[2]), welche in England und Holland hauptsächlich betrieben wird, hat bisher in keinem technischen Werke, selbst nicht in Gentele's Farbenfabrikation[3]), eine zuverlässige Darstellung gefunden, und der Grund scheint der zu sein, dass die Fabrikanten das Detail ihres Verfahrens nicht mittheilen, ja, wie wissenschaftliche Reisende mehrfach erfahren haben, den Zutritt zu ihren Werken überhaupt nicht ge-

1) H. A. Tilden, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872, p. 651.
2) Vergl. Jahresbericht 1855, p. 127; 1863, p. 364 u. 366; 1866, p. 270; 1870, p. 247; 1871, p. 363.
3) Ausgenommen hiervon ist eine Beschreibung der Mennigefabrikation in England von G. Lunge, Jahresbericht 1866, p. 270.

[redacted]

statten. Es ist deshalb die von J. Percy[1]) gegebene Darstellung von wesentlichem Interesse, wiewohl es scheint, dass auch sie über gewisse Hauptpunkte hinweggeht, über welche der Leser gern Aufklärung haben möchte. Dahin gehört vor allem die Leitung der Arbeit bei der Ueberführung der Oxyde in Mennige.

Die Fabrikation der Mennige zerfällt bekanntlich in zwei Theile, nämlich α) in die Umwandlung der metallischen Bleie in Bleioxyd (*dross*) und β) in die Oxydation der Bleiglätte zu Mennige. Diese höhere Oxydation wird als *colouring*, das Produkt als *colour* bezeichnet. In manchen Fabriken benutzt man einen und denselben Ofen abwechselnd für beide Processe, während anderwärts zwei im Ganzen sehr ähnliche Oefen dafür existiren. Die Construction dieser Oefen ist seit langer Zeit unverändert geblieben.

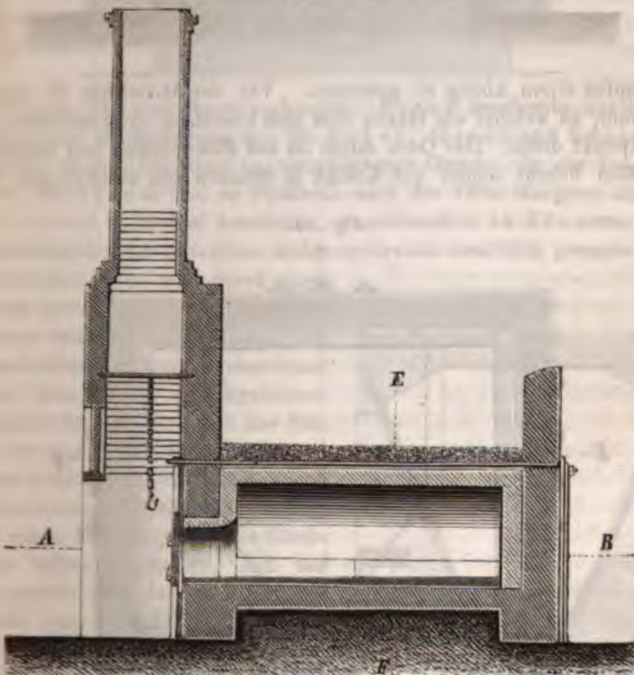
Fig. 29.



[redacted]

Der Calcinirofen (*drossing oven*) gleicht dem Mennigofen so sehr, dass die Beschreibung des letzteren auch jenen leicht verständlich macht. Er besitzt ein niedriges Gewölbe; seine Sohle hat von den Seiten nach der Mitte zu eine schwache Neigung; sie besteht aus Mauerwerk, welches auf einer Eisenplatte ruht, welche wiederum in den Seitenmauern und in besonderen Pfeilern ihre Stützen findet. Jene Sohlplatte ist an den Seiten und hinten mit einem erhöhten Rande versehen. An der Vorderwand sind drei Oeffnungen mit eisernen Thüren angebracht; rechts und links je eine zum Eintragen des Brennmaterials und in der Mitte eine grössere für das Einsetzen des Bleies und das Umrühren. Der obere Rand dieser Mittelthür liegt höher als der der Seitenthüren, was zur Folge hat, dass der Luftzutritt durch letztere und das Entweichen der Verbrennungsproducte durch jene erfolgt.

Fig. 30.



In gleichem Abstande von jeder Seite des Ofens zieht sich eine niedrige Mauer oder Feuerbrücke längs des Heerdes von vorn nach hinten, und der durch sie und die Ofenwände eingeschlossene Raum bildet zwei Feuerräume ohne Rost. Die Heerdlänge ist im Lichten 3.35 M., die Breite zwischen den Feuerbrücken 2.54 M. Unmittelbar unter der Mittelthür befindet sich ein Zwischenraum, dessen Seiten von zwei verticalen gusseisernen Platten gebildet werden, während *die Rückseite* durch den unteren Theil einer grossen *Platte geschlossen ist, welche die* Vorderseite des Ofens stützt und die Mittel-

thür enthält, und der Boden, die Hüttensohle, gleichfalls mit einer Eisenplatte belegt ist. Vorn und oben ist dieser Raum offen. Er nimmt das Bleioxyd auf, wenn es aus dem Ofen gezogen wird. Ueber dem Vordertheil des Ofens erhebt sich ein Gewölbe, welches in eine kurze Esse mündet, um den Gasen

Fig. 31.



und Dämpfen einen Abzug zu gestatten. Vor der Mittelthür ist eine Kette ausgespannt, an welcher ein Haken dem zum Umrühren erforderlichen Geräthe als Stützpunkt dient. Der Ofen selbst ist mit Eisenplatten und Schienen armirt. Man brennt immer nur Kohlen in Stücken von ansehnlicher Grösse,

Fig. 32.

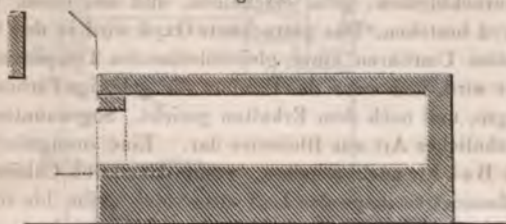


... Rost und Aschenfall versehen sind, bedient ... der Beschreibung folgt, dass der Mennigofen ..., dass er nur an der Vorderseite Oeffnungen

hat. Seine Decke wird mit einem schlechten Wärmeleiter z. B. einer Sandschicht, beworfen.

Der Mennigofen oder Brennofen (*colouring-oven*) hat eine flache Heerdsohle, welche von hinten nach vorn um 0,1 M. geneigt ist. Auch fehlt die eiserne Bodenplatte. Einige minder wesentliche Unterschiede ergeben sich beim Vergleich der Figuren. In einigen Fabriken findet man eine Modification, welche in Fig. 33 und 34 dargestellt ist.

Fig. 33.



In diesem Fall sind Roste vorhanden. Percy beschreibt die Mennigfabrikation nach Mittheilungen von W. Baker, Heron und Keates und nach eigenen Wahrnehmungen an verschiedenen Orten. In der Fabrik von Rawson, Barker & Co. zu Sheffield wird der Ofen Morgens um sechs Uhr mit 1117,5 Kilo Blei beschickt, einschliesslich 50 Kilo etwa, welche bei der vorhergehenden Operation nicht oxydirt aus dem Ofen gezogen waren. Das geschmolzene Blei wird durch einen aus kleinen Blei- und Bleioxydtheilchen, welche beim Mahlen und Schlämmen des Oxyds zurückbleiben, bestehenden Querdamm auf dem Heerde zurückgehalten. Hinter diesem Damm häuft sich das flüssige Blei an. Zwei Stunden nach dem Schmelzen wird das Oxyd, welches sich unter fortdauerndem Rühren gebildet hat, auf einen Haufen gegen die Rückwand des Ofens geschoben, und der Arbeiter spritzt nun das noch flüssige Blei durch eine rasche stossweise Bewegung der Schaufel über diesen Haufen, und schiebt das neu entstandene Oxyd von Zeit zu Zeit ihm zu. Ab und zu werden Stücke Schlackenblei von etwa 1 Kilo in das flüssige Metall geworfen, wodurch die Oxydation wesentlich beschleunigt wird. Besteht die Charge aus ordinärem und 51 Kilo Schlackenblei, so dauert die Oxydation zwei Stunden länger als wenn man bestes raffinirtes Blei und nur 14 Kilo Schlackenblei verwendet, wie dies für die zur Glasfabrikation bestimmte Mennige geschieht. Im Ganzen gehören 10 Stunden dazu; dann wird der Damm niedergerissen, damit das nicht oxydirte Blei ab und in eine Mulde fliessen könne.

Fig. 34.



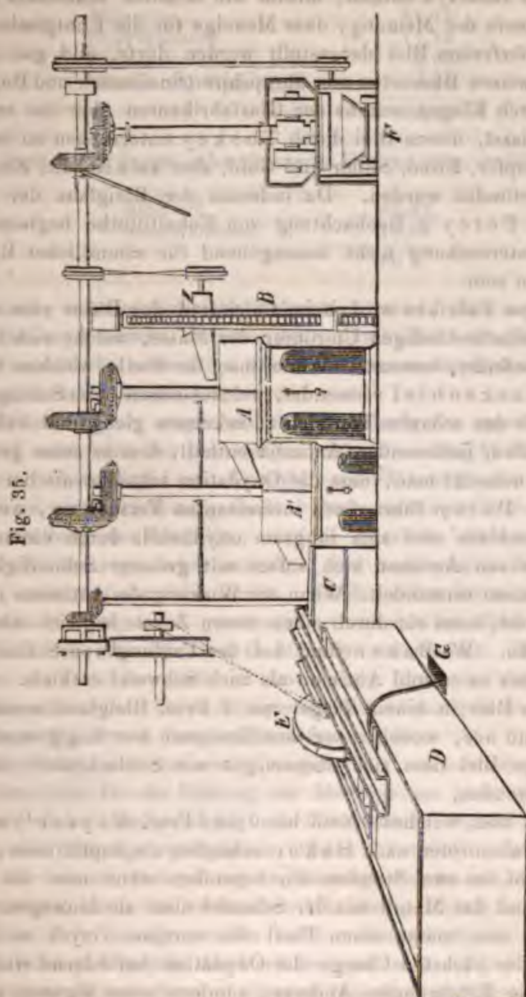
Das Oxyd bleibt bis drei Uhr am nächsten Morgen im Ofen; dann wird es herausgezogen und vor dem Ofen mit Wasser befeuchtet. Zu seiner Umwandlung in Mennige kommt es in einen mit Blei ausgeschlagenen Trog, aus welchem es successive unter horizontal laufende Mühlsteine gelangt, zwischen denen es unter Wasser fein gemahlen wird. Von hier fliesst der grüngelbe Brei in ein konisches Gefäss, in welchem sich eine stehende Welle mit Armen bewegt. Durch beständig zufliessendes Wasser wird das feine abgeschlämmt und fliesst in Klärgefässe. Diese feinen Theile sind gelb, während die gröberen, welche zurückbleiben, grün erscheinen, und aus einem Gemenge von Metall und Oxyd bestehen. Das getrocknete Oxyd wird in dem Ofen 48 Stunden unter stetem Umrühren einer gleichbleibenden Temperatur ausgesetzt, welche regulirt wird, und wenn das Product die gehörige Färbung zeigt, wird es herausgezogen, und nach dem Erkalten gesiebt. Sogenanntes Orange-lead stellt man in ähnlicher Art aus Bleiweiss dar. Eine orangefarbige Mennige soll man nach Baker auch erhalten, wenn das durch Calciniren von Blei entstandene Massicot so lange der Luft ausgesetzt bleibt, bis sich etwas Carbonat gebildet hat, und dann im Mennigofen erhitzt wird.

Auf den Ballycorus-Werken (*Mining Company of Ireland*) wird nach Heron eine Charge von 1270 Kilo Blei eingeschmolzen und in den ersten fünf bis sechs Stunden fortwährend gerührt, wobei der grösste Theil oxydirt wird. Hierauf häuft man die Masse rechts und links auf dem Heerde an, so dass dazwischen ein Canal bleibt, der dem metallisch gebliebenen Theil zum Abfluss dient. Die Temperatur, bis zu diesem Zeitpunkt schwache Rothgluth, wird jetzt gesteigert, und die Masse alle zwei Stunden umgewendet. Man hat hierbei den Zweck, die einzelnen Metalltheilchen theils zu oxydiren, theils zum Ausfliessen zu bringen. Der aus einem Gemenge von Metall und Oxyd bestehende Antheil wird aus dem Ofen gezogen, nach dem Erkalten gemahlen und geschlämmt, wozu der von Heron mitgetheilte und Fig. 35 abgebildete Apparat dient. *A*, *A'* zwei Paar Mühlsteine. *B* Kette ohne Ende mit Eimern, welche die Masse den Steinen zuführen, in deren Mitte ein schwacher Wasserstrahl einfliesst. Der Brei gelangt sodann nach *A'*, von dort nach C und endlich in das Klärbassin *D*. *C* enthält eine verticale, sich um ihre Axe drehende Welle, von deren Seitenarmen Ketten herabhängen, wodurch die Flüssigkeit in steter Bewegung erhalten wird. *D* Klärgefäss, aus welchem ein Theil des Wassers durch E nach C zurückgetrieben wird. Die gröberen, hauptsächlich metallischen Theile setzen sich auf dem Boden von *C* ab, und werden wieder in den Ofen gebracht, 8 bis 10 Stunden calcinirt und dann wieder gemahlen und geschlämmt.

Nachdem das Wasser aus *C* durch einen Heber abgelassen, wird der schlammige Bodensatz in den Mennigofen geschafft, welcher sich durch einen eh[illegible]erd von dem Calcinirofen unterscheidet.

[illegible]78 bis 2032 Kilo, welche man einträgt, werden bald trocken, [illegible]er hin und her gezogene steinerne Rolle werden die [illegible]ile zerdrückt. (Ganz im Gegensatz hierzu lässt man [illegible]ken, z. B. im nördlichen England, solche Stücke un- [illegible] Masse lockerer machen und die Mennigbildung dann

her eintritt.) Nun besteht die einzige Sorge der Arbeiter bloss in der :lichst -gleichmässigen Erhitzung und in fleissigem Wenden der Masse. h Verlauf von 48 Stunden wird das Product aus dem Ofen in einen eiser- Wagen geschafft, und nach dem Erkalten in dem Apparat *F* (Fig. 35)


Fig. 35.

chen eisernen Rollen gemahlen und durch einen Drahtsieb geworfen. Die richtszunahme des Bleies, einschliesslich des Verlusts, beträgt 7 bis 8 Proc. Der Theorie nach sollte sie 10,3 Proc. betragen, d. h. 100 Theile Blei :en 110,3 Theile Mennige geben. In dem Fabrikat von Ballycorus :n 18,89 Bioxyd und 80,54 Oxyd enthalten sein, oder vielmehr: durch

Behandlung mit Salpetersäure ist es in beide Oxyde in dem angeg
Verhältniss zerlegbar. Nimmt man nun aber an, dass die normale M
(Pb_3O_4) in 34,9 Bioxyd und 65,1 Oxyd zerfallen muss, so muss m
nehmen, dass jenes Fabrikat nur 54,1 Proc. Mennige, daneben aber 45,9
unverbundenes Bleioxyd enthält, mithin ein ziemlich schlechtes Produ
Man ist allgemein der Meinung, dass Mennige für die Flintglasbereitun
aus ganz kupferfreiem Blei dargestellt werden dürfe, und gab in En
lange Zeit gewissen Bleisorten aus Shropshire (Snailbeach und Bog-Mine
Vorzug. Durch Klagen seitens der Glasfabrikanten über das erstere
Percy veranlasst, dieses Blei durch Tookey untersuchen zu lassen,
Spuren von Kupfer, Eisen, Silber und Gold, aber kein Kobalt, Zinn, Ant
oder Arsen gefunden wurden. Da indessen der Bleiglanz der Snailb
Gruben nach Percy's Beobachtung von Kobaltblüthe begleitet wird
durfte jene Untersuchung nicht maassgebend für sämmtliches Blei aus
dortigen Erzen sein.

In einigen Fabriken wird beim Calciniren des Bleies eine mechan
Vorrichtung zum beständigen Umrühren der Masse, welche sich in der M
des Heerdes befindet, benutzt. Wenn man an Stelle weichen Bleies s
nanntes Schlackenblei verwendet, welches schon beim Schlagen mit
Hammer durch den scharfen Ton sich zu erkennen giebt, und welches, ne
anderen Metallen, insbesondere Antimon enthält, dem es seine grössere H
verdankt, so bemerkt man, dass die Oxydation schneller als bei reinem
verschreitet. Percy führt einen interessanten Versuch an, wonach re

Ofenbruch am Gewölbe, eine poröse, zerreibliche, fast weisse Masse, nur hier und da grünlich oder bläulich, welche in der Hitze mit gelber Farbe schmilzt und krystallinisch erstarrt. Krystallinische Structur besitzt sie nicht. Nach der von Smith in Percy's Laboratorium ausgeführten Analyse enthält sie:

Bleioxyd	87,73
Schwefelsäure	11,68
Kupferoxyd	0,005
Wasser und Spur Kohlensäure	0,40
	99,81

Sie scheint danach ein drittel schwefelsaures Blei zu sein, welches aus

Bleioxyd	89,32
Schwefelsäure	10,68
	100

bestehen würde, welches vielleicht dadurch entstand, dass aus Bleidämpfen sich zuerst Bleioxyd bildete, welches dann durch die beim Verbrennen der Steinkohlen entwickelte schweflige Säure und den atmosphärischen Sauerstoff in ein basisches Sulfat verwandelt wurde. —

Der Vollständigkeit wegen und zur Ergänzung der vorstehenden Arbeit Percy's sei auch nun die (im vorigen Jahresberichte) [1]) bereits kurz bebesprochene Abhandlung von G. Mercier [2]) über die Mennigefabrikation ausführlich mitgetheilt. Beobachtet man kritisch die fabrikmässige Darstellung der Mennige, so fällt einerseits die Langsamkeit auf, mit welcher die Mennige dabei entsteht, und andererseits die beschränkte Produktion, welche jeder Ofen liefert. Beides rührt davon her, dass man die Oxydation des Massicot gewöhnlich in demselben Ofen zu bewirken sucht, in welchem man das Blei in Massicot verwandelt. Wenn man auf diese Weise verfährt, so producirt man wenig und setzt den Erfolg einer wichtigen Operation den vielen Temperatur-Schwankungen aus, welche ein für einen doppelten Zweck fungirender Ofen erleidet.

Der Verf. hat nun zu ermitteln gesucht, welche Temperaturen und sonstigen Umstände für die Bildung der Mennige am günstigsten sind, um die Resultate dieser Untersuchung zur Construction eines zur wohlfeilen Fabrikation von Mennige geeigneten Ofens anzuwenden, und zwar eines Ofens, welcher nur zur Darstellung von Mennige dienen soll, und in welchem dieselbe so schön, als es das verwendete Massicot gestattet, in grosser Menge und in kurzer Zeit erzeugt werden kann. Die ersten, in unserer Quelle näher beschriebenen Versuche des Verf. bezogen sich auf die Erzeugung von Mennige in einem Flammofen und führten denselben zu folgenden Schlüssen: α) Die Mennige kann sich in viel kürzerer Zeit bilden, als gewöhnlich bei ihrer Fabrikation gebraucht wird. β) Durch zu starke Hitze zersetzte Mennige

---

1) Jahresbericht 1871 p. 363.

2) G. Mercier, Annal. des mines 1871 XIX p. 1; Dingl. Journ. CCIII p. 29; Polyt. Centralbl. 1871 p. 120.

kann wieder hergestellt werden. γ) Die Flamme ist schädlich. δ) Es ist sehr schwierig, in einem Flammofen constant die Temperatur zu unterhalten, welche zur Bildung der Mennige geeignet ist.

Bei den folgenden Versuchen benutzte der Verf. auf den Rath Rivot's einen gewöhnlichen Muffelofen und unterliess das Umrühren des Massicot, da dasselbe bei den Versuchen mit dem Flammofen die Bildung der Mennige nicht merklich befördert hatte. Hinsichtlich der Details dieser Versuche verweisen wir ebenfalls auf unsere Quelle. Der erste derselben ergab Folgendes: 1) Der Ofen zur Fabrikation der Mennige muss dem Muffelofen ähnlich sein. 2) Eine möglichst gleichmässige, der dunkeln Rothglühhitze nahe kommende, aber diese nicht erreichende Temperatur ist am geeignetsten. 3) Das Umrühren ist unnütz. 4) Die Mennige kann rasch gebildet werden. Bei diesem Versuche waren 21 Stunden hinreichend, und in diesen 21 Stunden wurde die Mennige erst gebildet, dann durch (unabsichtlich angewendete) zu starke Hitze wieder zersetzt und darauf von Neuem gebildet.

Bei dem ersten Versuche mit der Muffel hatte der Verf., um die Mennige vor zu starker Erhitzung zu schützen, den Boden der Muffel mit einer 10 Millimeter dicken Schicht von schwefelsaurem Baryt bedeckt und darüber das Massicot ausgebreitet. Um die Vermischung der beiden Schichten zu verhüten, trennte der Verf. dieselben beim zweiten Versuch durch eine Schieferplatte. Er war bei diesem Versuche im Stande, die Temperatur so zu reguliren, dass die entstandene Mennige sich nicht wieder zersetzte, sondern die Bildung der Mennige continuirlich fortschritt. Der Versuch ergab, dass man das aus dem Blei des Handels bereitete Massicot in 20 Stunden in schöne Farbe-Mennige verwandeln kann. Beim dritten Versuch operirte der Verf. mit sehr reinem Massicot für Krystallglas, indem er, eben so wie beim zweiten Versuch, 1200 Grm. Massicot anwendete (die Muffel war 0,18 Meter breit und 0,25 Meter lang). Obschon die Muffel ein Mal zu heiss wurde, und die entstandene Mennige sich deshalb zum Theil wieder zersetzte, erhielt der Verf. doch in 18 Stunden eine sehr schöne Mennige für Krystallglas. Wäre die Zersetzung nicht eingetreten, so hätte er nur 14—15 Stunden dazu gebraucht. Aus diesem Versuch schliesst der Verf.: 1) dass die rasch entstandene Mennige ebenso schön sein kann, als die langsam entstandene; 2) dass die Mennige immer bei derselben Temperatur entsteht, dass aber die Dauer der Operation mit der Qualität des Massicot variirt, nämlich um so geringer ist, je reiner das Massicot ist.

Beim vierten Versuch wollte der Verf. die der Umwandlung des Massicot in Mennige entsprechende Gewichtsvermehrung bestimmen, und namentlich ermitteln, ob das Maximum des Gewichtes dem höchsten Farbenton der Mennige entspreche. Er bediente sich dabei einer Platte von Eisenblech, die etwas kleiner war als der Boden der Muffel; auf dieser Platte wurden 500 Grm. Massicot, und zwar von der zu Krystallglas verwendeten Sorte, ausgebreitet, das Ganze gewogen und dann in die Muffel gebracht und von Zeit zu Zeit wieder heraus genommen und gewogen. Bei jedem Versuche fand natürlich eine Abkühlung statt, und deshalb dauerte die Umwandlung des Massicot in Mennige bei diesem Versuche länger, als bei den

vorher angestellten Versuchen. Als keine Gewichtsvermehrung mehr eintrat, erhitzte der Verf. die Muffel bis über die dunkle Rothgluth hinaus, um die Mennige wieder zu zersetzen, und zur wenigstens theilweisen Bildung von Glätte zu gelangen. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

(Siehe umstehende Tabelle.)

Der Verf. bemerkt zu diesen Ergebnissen Folgendes: „1) Die in 18 Stunden gebildete Mennige hätte in den Handel gebracht werden können; aber es waren 21 Stunden 40 Minuten nöthig, damit die Mennige das höchste Feuer erhielt. Bis zur Erreichung dieses Resultates war die Operation durch neun Wägungen unterbrochen worden. Ich nehme an, dass ich bei jeder Wägung 15 Minuten verloren habe (von dem Moment an, wo die Platte aus der Muffel heraus genommen wurde, bis dahin, wo die ganze Masse wieder die anfängliche Temperatur erlangt hatte); dies macht für die neun Wägungen im Ganzen 2 Stunden 15 Minuten; das Massicot hat also 19 Stunden 25 Minuten in der Muffel verweilt, um Mennige von dem höchsten Feuer zu geben. Die Operation hat länger gedauert, als bei dem dritten Versuch, weil ich absichtlich eine niedrigere Temperatur unterhalten habe, als die Maximal-Temperatur, welche die Mennige aushalten kann. 2) Das Massicot enthielt eine erhebliche Menge hygroskopisches Wasser. Die zweite Wägung ergab deshalb eine negative Zunahme; die erhaltene Zahl ist nämlich die Differenz zwischen der von der Oxydation herrührenden Vermehrung und der von dem Entweichen von Wasser herrührenden Verminderung des Gewichtes. 3) Die Mennige der elften Wägung war bedeutend schöner, feuriger, als diejenige der zehnten Wägung, und gleichwohl hatte das Gewicht sich nicht verändert; ein ähnliches Resultat wurde für die Wägungen 2 und 3 constatirt. Ich schliesse daraus, dass bei der Umwandlung des Massicot in Mennige nicht blos eine Absorption von Sauerstoff, sondern auch eine gewisse Modifikation des Molekularzustandes stattfindet. Wenn man Mennige durch ein Drahtsieb siebt, so verschlechtert man sie, vermindert ihr Feuer, und zwar um so mehr, je öfter man sie durchsiebt; man muss dies wohl einer Störung des molekularen Zustandes zuschreiben. Ich behaupte, indem ich mich auf die Resultate der Wägungen 10, 11 und 12 stütze, dass für ein gegebenes Gewicht Massicot die schönste Mennige dem Maximum der Gewichtsvermehrung entspricht, dass aber, wenn dieses Maximum erreicht ist, die Mennige noch durch Modifikation der Moleculaanordnung an Feuer gewinnen oder verlieren kann. Die Umwandlung der Mennige in Glätte ist natürlich von einer Abnahme des Gewichtes begleitet. 4) Die Gesammtmenge von Sauerstoff, welche das Massicot absorbirt, um Mennige zu liefern, beträgt ungefähr 2 Proc. Das Bleiweiss folgt bei der Umwandlung in Mennige denselben Gesetzen, wie das Massicot, und man kann die Mennige daraus wenigstens ebenso rasch fabriciren, wie aus diesem."

Der Verf. resumirt zuletzt die Ergebnisse seiner Versuche, wie folgt: Die Mennige entsteht aus dem Massicot durch Absorption von Sauerstoff und durch Aenderung des Molecularzustandes. Man kann diese Resultate erzielen,

Numme[r der] Wägu[ng]	Ofen zwischen je zwei Wägungen	Ofen seit dem Beginn der Operation	Gewicht Kilogramm	vorhergehend[e] Gewicht Gramm
1	0	0	1,4276	0
2	30 Minuten	30 Minuten	1,4265	— 1,1
3	50 ,,	1 St. 20 Min.	1,4265	0
4	40 ,,	2 Stunden	1,4270	+ 0,5
5	2 Stunden	4 ,,	1,4284	+ 1,4
6	2 ,,	6 ,,	1,4302	+ 1,8
7	2 ,,	8 ,,	1,4310	+ 0,8
8	3 ,,	11 ,,	1,4330	+ 2,0
9	5 ,,	16 ,,	1,4340	+ 1,0
10	2 ,,	18 ,,	1,4350	+ 1,0
11	3 St. 40 Min.	21 St. 40 Min.	1.4350	0
12	1 St. 5 Min.	22 St. 45 Min.	1,4288	— 6,2

[redacted]

[redacted]

...en man das Massicot bei einer wenig erhöhten Temperatur erhält; aber ... Operation dauert um so kürzere Zeit, je constanter die Temperatur ist, ... je mehr sie sich der dunkeln Rothglühhitze nähert, ohne dieselbe jedoch ... erreichen. Alle Mennigesorten bilden sich bei derselben Temperatur mit ... Schnelligkeit und einem Feuer, welche mit der Reinheit des angewen-

Fig. 36.

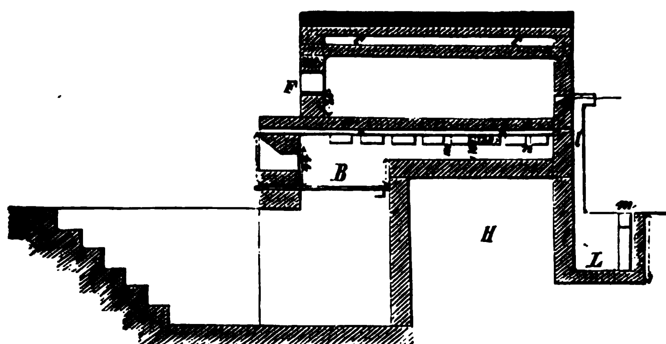
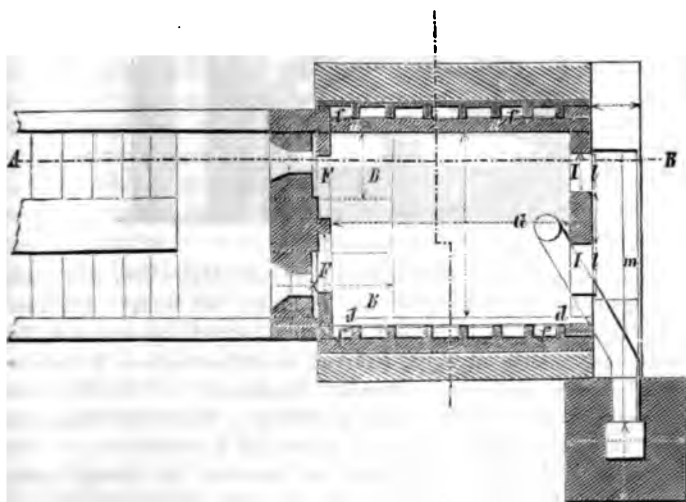


Fig. 37.

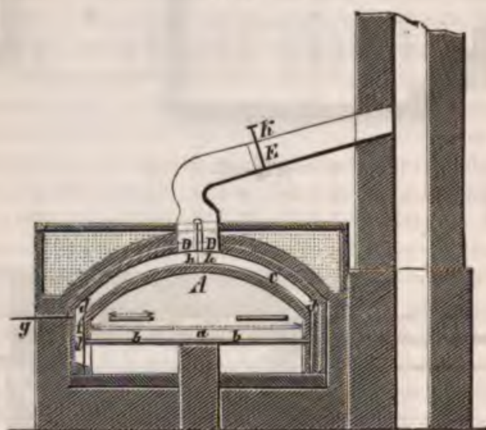


...n Massicot zunehmen. Bei den gewöhnlichen Sorten von Massicot sind ... Stunden nöthig; bei den reinsten genügen 15—18 Stunden. Die in ...gen Stunden fabricirte Mennige hat ebenso viel Feuer, als die langsam ...ugte. Durch zu starkes Erhitzen *zersetzt*, kann die Mennige wieder her...ellt *werden, ohne dass ihr Feuer deshalb* vermindert wird. Der geeignetste

Ofen zur Mennige-Fabrikation ist derjenige, in welchem die Temperatur am leichtesten constant erhalten, und das Massicot vor der Berührung mit der Flamme geschützt werden kann, während es doch beständig einem Luftstrom ausgesetzt ist.

Diesen Anforderungen dürfte der von dem Verf. für die Mennige-Fabrikation vorgeschlagene Ofen, welcher durch Fig. 36 im Längendurchschnitt nach *AB* von Fig. 37, durch Fig. 38 im Horizontaldurchschnitt und durch Fig. 38 im Querdurchschnitt nach *CD* von Fig. 37 dargestellt ist, entsprechen. Den Hauptheil dieses Ofens bildet eine grosse Muffel *A*, deren Sohle aus einer Ziegelschicht *a* besteht, welche auf gusseisernen Platten *b*, *b* ruht; diese Platten werden direct von der durch Verbrennung von Steinkohle in den beiden Feuerungen *B*, *B* erzeugten Flamme erhitzt. Die Seiten-

Fig. 38.



wände und das Gewölbe der Muffel sind nur 0,11 Meter dick und gestatten daher eine gute Ausnutzung der Wärme im Innern der Muffel. Die äusseren Wände des Ofens sind dagegen sehr dick und wirken dadurch dem Verlust von Wärme nach aussen entgegen, während sie andererseits als Regulator der Temperatur dienen und das schwache Mauerwerk der Muffel stützen. Letzteres geschieht durch Vermittelung der Pfeiler *c*, welche mit dem äusseren Mauerwerk verbunden sind, und durch welche die Eisenbleche *d*, *d*, welche die Seitenwände und den unteren Theil des Gewölbes der Muffel umfassen, gehalten werden. Die Feuerluft entweicht aus dem unter den Platten *b b* befindlichen Raume durch eine Reihe von Oeffnungen *e*, *e*, denen gegenüber *d*, *d* ausgeschnitten sind, und steigt in den verticalen Canälen *f*, *f* in die Höhe, von denen jeder mit einem Schieber *g* versehen ist, mittelst dessen man den in ihm stattfindenden Zug reguliren kann. Sie tritt dann in die beiden Räume *C*, *C* über der Muffel, welche durch eine blecherne Scheidewand *h* von einander getrennt sind, und strömt von dort durch zwei Röhren

D, D, welche in ein mit einer Klappe *K* versehenes Rohr *E* ausmünden, in eine 10 Meter hohe Esse.

Mit einem solchen Ofen lässt sich in folgender Weise arbeiten: Angenommen, eine Operation sei zu Ende, so nimmt man das Feuer weg und reinigt die Roste. Man entfernt darauf die entstandene Mennige aus dem Ofen, indem man sie entweder mittelst langer, durch die Thüren *F*, *F* eingeführter Schaufeln heraus nimmt oder sie nach einer am hinteren Ende der Muffel in der Sohle derselben angebrachten Oeffnung schiebt. Diese Oeffnung ist während der Operation durch eine Platte, welche ebenso wie der übrige Theil der Sohle mit Mennige bedeckt ist, verschlossen, und unter ihr ist in dem Mauerwerk *G* ein aus dickem Eisenblech oder aus Ziegeln hergestellter Trichter angebracht. Indem man die Platte von der Oeffnung wegnimmt und die Mennige dann nach derselben hin schiebt, fällt sie durch den Trichter hinab und wird von kleinen eisenblechernen Wagen, welche man in den Raum *H* unter den Trichter gefahren hat, aufgenommen. Nachdem der Ofen entleert ist, verschliesst man die zum Entleeren dienende Oeffnung wieder mit ihrer Platte und beschickt die Muffel aufs Neue mit Massicot, entweder durch die Thüren *F* oder durch zwei in dem Gewölbe-Mauerwerk angebrachte blecherne Trichter. Zum Einfüllen des Massicot in die Trichter kann man Wagen benutzen, welche über dieselben gefahren und dann am Boden geöffnet werden, so dass in ihnen enthaltene Massicot in die Trichter fällt. Man bereitet das Massicot gleichmässig auf der Sohle der Muffel aus, so dass es eine Schicht von 0,2 Meter Dicke bildet, und verschliesst dann die Oeffnungen *F* durch trockenes Mauerwerk, in welchem man einige Schauöffnungen anbringt; man öffnet alle Schieber *g*, so wie den Stopfer *j* gänzlich, dagegen die Klappe *K* nur wenig; man beschickt endlich die Feuerungen *B*, *B* wieder mit Brennmaterial und erhitzt bis zu der angemessenen Temperatur, welche im Vorstehenden angegeben ist.

Die Fabrikation der Mennige ist durchaus nicht schwierig, aber sie erfordert unausgesetzte Aufmerksamkeit. Sieht man das Gewölbe der Muffel an gewissen Punkten zu heiss werden, so verschliesst man die Schieber *g*, welche diesen Punkten entsprechen, mehr oder weniger. Ist die Erhitzung gleichmässig, aber zu stark oder zu schwach, so hilft man dem durch Verminderung oder Verstärkung des Feuers in *B*, *B* und durch weiteres Schliessen oder Oeffnen der Klappe *K* ab. Die Stellung des Stopfers *j* regulirt man so, dass genug Luft durch die Muffel zieht, um eine gute Oxydation hervorzubringen, der Luftstrom aber nicht so stark ist, dass er eine erhebliche Menge Massicot mit fortreissen könne. Sollte in Folge einer unrichtigen Behandlung des Ofens die geeignete Temperatur zu sehr überschritten sein, so kann man die Muffel dadurch rasch wieder abkühlen, dass man die Oeffnungen *F*, *F* frei macht und den Stopfer *j* ganz öffnet. Die Oeffnungen *l*, *l* communiciren durch leicht wegnehmbare blecherne Röhren, *l*, *l* mit einem blechernen Kasten *L*, welcher durch einen Canal *m* mit der Esse verbunden ist. In diesem Kasten sammeln sich das Massicot und die Mennige, welche von der Luft mit fortgerissen wurden; man nimmt sie von Zeit zu Zeit heraus und bringt *sie wieder in die Muffel. Nach jeder* Operation bewirkt man eine Ab-

kühlung, welche, während sie das Entleeren und Beschicken des Ofens weniger beschwerlich macht, das frisch auf der Sohle ausgebreitete Massicot, vor dem Zusammensintern schützt. Das Zusammensintern des Massicot würde nämlich ein Zusammenballen der Mennige bedingen, und dieses würde ein Durchsieben derselben nöthig machen; es ist aber gewiss, dass die Mennige durch das Sieben an Feuer verliert; man muss es also vermeiden. Man muss das Massicot vor dem Einbringen in den Ofen durchsieben, starkes Feuer vermeiden, und die aus dem Ofen genommene Mennige direct ohne Durchsieben in den Handel bringen. Wenn in Folge schlechter Leitung des Feuers das Zusammenballen stattfände, so müsste man die Mennige zwischen hölzernen Walzen durchgehen lassen, was viel weniger schädlich zu sein scheint, als das Sieben. Mit einem Ofen von der beschriebenen Einrichtung kann man bei gutem und ununterbrochenem Gange des Processes in 24 Stunden ca. 4 Tonnen Mennige produciren. Dies ist 20 Mal mehr, als man in gewissen Hütten erhält, wo man die in den zur Bereitung des Massicot dienenden Oefen erzeugte Wärme zur Fabrikation der Mennige benutzen will. Der Aufwand an Brennmaterial wird gering sein; wenn der Ofen einmal die geeignete Temperatur erlangt hat, wird die enorme Masse des Mauerwerks mächtig dazu beitragen, dass die Wärme mit geringen Zusätzen von Brennstoff erhalten wird.

A. Bannow und G. Krämer[1]) (in Berlin) stellte eingehende und gründliche Untersuchungen an über die Rothfärbung des Bleiweisses[2]). Für die bekannte Erscheinung, dass bei der Fabrikation von Bleiweiss nach dem holländischen Verfahren nicht selten ein mehr oder minder roth gefärbtes Produkt erhalten wird, sind bisher von verschiedenen Seiten die mannigfachsten Ursachen angegeben, jedoch meist, ohne dass es möglich war, die experimentalen Belege für die jedesmalige Ansicht beizubringen. Die Verf. haben sich bei ihren Versuchen von allen vorgefassten Meinungen frei zu halten gesucht, und sich bemüht, die Frage wegen der Rothfärbung des Bleiweisses auf rein experimentalem Wege zu lösen. Es war also festzustellen, welcher Körper die Röthung erzeuge, und woher dieselbe stamme, und es waren zwei Möglichkeiten ins Auge zu fassen: entweder die Färbung stammt aus einer Verunreinigung, welche mit dem Blei in das Bleiweiss gelangt, welche also in dem Bleis bereits vorhanden war, oder aber, die rothe Beimischung entsteht erst bei der Bildung des Bleiweisses selbst und ist mithin durch einen fehlerhaften Process bedingt. Demgemäss war die praktische Lösung der Aufgabe in der Weise anzustreben, dass die Verf. einerseits das fehlerhafte Bleiweiss einer genauen Untersuchung unterwarfen und andererseits verschiedene Bleisorten von genau bekannter Zusammensetzung unter abweichenden Bedingungen in Bleiweiss überführten. Das für die Untersuchung vorhandene Material bestand in acht Sorten verschiedener Handels-

1) A. Bannow und G. Krämer, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 545; Dingl. Journ. CCV p. 271; Polyt. Centralbl. 1872 p. 1008; Deutsche Industriezeit. 1872 p. 295; Berg- u. hüttenm. Zeit. 1872 p. 260; Chemic. News 1872 Nr. 660 p. 35.

2) Vergl. Jahresbericht 1864 p. 136; 1865 p. 278; 1869 p. 303.

e aus deutschen, englischen und belgischen Hütten; von jeder Sorte be-
en die Verf. einen etwa 50 Kilogr. schweren Block. Es handelte sich
ichst darum, die Zusammensetzung dieser Bleie genau zu bestimmen, und
ei nicht nur auf die fremden, in den Bleierzen vorkommenden Metalle,
lern auch auf etwa vorhandene Metalloide Rücksicht zu nehmen.

Bei der Analyse verfuhren die Verf. nach dem von Hampe[1]) empfoh-
n Methode. Dieselbe besteht darin, dass man 200 Gramm des zer-
ierten Bleies in Salpetersäure löst, das Blei durch Schwefelsäure aus-
, und in der genügend concentrirten und vom Rest des Bleisulfates ge-
edenen Mutterlauge die fremden Metalle bestimmt. Die Abscheidung und
immung des Silbers geschah durch Cupellation. Durch eine kleine Modi-
ion bei der Auflösung gelang es indessen den Verff., das Silber auch auf
em Wege zu bestimmen. Ausgehend von der Thatsache, dass Silber,
fer u. s. w. durch Blei regulinisch aus ihrer Lösung abgeschieden wer-
versuchten sie mit Erfolg, das Silber von der Hauptmasse des gelösten
es zu sondern. Sie übergossen die 200 Grm. Blei mit einer zur vollstän-
n Lösung unzureichenden Säuremenge und erwärmten bis zur Sättigung
Säure, welche sich durch beginnende Gelbfärbung der Lösung in Folge
Bildung von Bleinitrit zu erkennen giebt. In dem nunmehr bleibenden
kstande von etwa 5—10 Grm. fand sich die ganze Menge des Silbers
entrirt und konnte nach dem Auflösen in dem Rest der Salpetersäure
mässigem Verdünnen mit Wasser vermittelst Bleichloridlösung gefällt
den. Die so erhaltenen Resultate schliessen sich den durch Cupellation
onnenen recht gut an. Um die Bleie auf einen Schwefelgehalt zu unter-
en, wendeten die Verf. ein neues Verfahren an, welches darin besteht,
h Chlorgas die Metalle in ihre Chloride und den Schwefel in Chlor-
efel überzuführen, die entwickelten Dämpfe in Wasser zu leiten, und die
h Zersetzung des Chlorschwefels resultirende Schwefelsäure durch Chlor-
um zu fällen. Dieses Verfahren ist in unserer Quelle näher beschrieben.

Die Analysen der acht Bleisorten ergaben nun, dass dieselben in 100
ilen enthielten:

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
er	0,00060	0,00027	0,00005	0,00010	0,00200	0,00022	0,00062	0,00025
fer	0,00038	0,00013	0,00054	0,00062	0,00228	0,00058	0,00031	0,00062
mium	—	—	0,00073	0,00147	Spur	—	0,00010	—
nuth	0,00486	—	—	—	0,00040	—	0,00010	—
mon	0,00268	0,00022	0,00133	0,00044	0,00173	0,00040	0,00186	0,00231
n	0,00019	0,00119	0,00039	0,00035	0,00035	0,00023	0,00012	0,00027
:	0,00027	0,00005	0,00041	0,00028	0,00014	0,00023	0,00023	Spur
el	Spur	—	—	—	Spur	—	—	—
vefel	Spur	—	0,00042	0,00191	0,00076	0,00160	0,00008	Spur

Wie man aus diesen Zahlen sieht, hatten die Verf. es mit hinreichend
chiedenen Bleisorten zu thun, um erwarten zu können, dass möglicher-

1) Jahresbericht 1870 p. 185.

weise diese Verschiedenheiten bei der Bildung des rothen Bleiweisses nicht ohne Einfluss seien. Die Frage, ob in der That, wie dies mehrfach behauptet ist, die im Blei vorkommenden fremden Metalle diese Färbung verursachen, musste sich jedenfalls durch die Analyse von rothem Bleiweiss, sowie durch die Ueberführung so abweichender Bleisorten in Bleiweiss beantworten

Die Untersuchung eines solchen rothen Bleiweisses zeigte nun, dass beim Auflösen desselben in kalter, stark verdünnter, von salpetriger Säure ganz freier Salpetersäure ein schwarzer Rückstand blieb, in welchem sich nach dem Auswaschen Silber, Blei und Schwefel mit Leichtigkeit nachweisen liessen. Die vollständige Analyse dieses Bleiweisses, von welchem 200 Grm. untersucht wurden, ergab folgende Zusammensetzung:

α) der in kalter Salpetersäure unlösliche Rückstand

Silber . . .	0,00210 Proc.
Blei . . .	0,00115 ,,
Schwefel . .	0,00085 ,,

β) die salpetersaure Lösung

Silber . . .	0,00045 Proc.
Kupfer . . .	0,00183 ,,
Antimon . .	0,00029 ,,
Eisen . . .	0,00043 ,,
Nickel . . .	0,00192 ,,
Zink	0,00028 ,,

Der Gehalt an fremden Metallen war also auch hier kaum grösser, als

[redacted]

bis 8 in Bleiweiss nachzuweisen, ob fremde Metalle, und bei derjenigen der Bleie a und b, ob Schwefel die Röthung bedinge. Waren fremde Metalle die Ursache, so mussten besonders die Nr. 5, 7 und allenfalls 1 Neigung zur Rothfärbung zeigen; war es der Schwefel, so musste man seine Aufmerksamkeit auf die sonst sehr reinen Nr. 3, 4 und 6, sowie auf a und b lenken. Ebenso wichtig schien es, bei der Anstellung der nun folgenden praktischen Versuche auf den Einfluss der verschiedenen Essige, auf denjenigen der Töpfe, sowie auf die Wirkung des etwa von aussen her, aus dem Material der Bleibeete, hinzu tretenden Schwefelwasserstoffes Rücksicht zu nehmen. Die Versuche sollten also auf folgende Fragen Antwort geben: I. Bedingt der grössere oder geringere Gehalt an fremden Metallen die Rothfärbung des Bleiweisses, und welchen Metallen ist die Wirkung zuzuschreiben? II. Ist der Schwefelgehalt des Bleiweisses durch Erzeugung von Bleioxysulfid das färbende Princip, und woher kommt derselbe? Sind es die geringen Mengen aus dem metallischen Blei, oder gelangt aus dem Material der Bleibeete Schwefel in das Bleiweiss? III. Haben die verschiedenen Essige irgend welchen Einfluss auf die Färbung des Bleiweisses? IV. Ist es einem mangelhaften Process zuzuschreiben, wenn Rothfärbung des Bleiweisses eintritt?

Zur Beantwortung dieser Fragen haben die Verf. nun im Verlaufe von etwa sieben Monaten eine Reihe von Versuchen angestellt. Die zu prüfenden Bleie wurden jedes für sich in einem eisernen Grapen geschmolzen und mittelst einer Füllkelle mit breiter Schnauze auf eine eiserne schiefe Ebene übertragen. Es gelang so, in verhältnissmässig kurzer Zeit aus jeder Bleisorte eine Anzahl gleichmässig dicker, etwa 1 Kilogr. schwerer Platten zu gewinnen, welche wohl gesondert zu den einzelnen Versuchen zurückgestellt wurden. Die zunächst angewendeten Töpfe waren nach einem englischen Muster angefertigt, innen bis zur Hälfte glasirt, aussen ganz unglasirt; der untere Theil war etwas eingeschnürt und fasste etwa 750 Kubikcent. Wasser. Zur Anlage der Bleibeete liessen die Verf. aussen an der Westseite ihres Laboratoriums von Mauerwerk drei vorn offene, oben mit einem leichten Dache überbaute, Räume von je 1 Kubikm. Inhalt aufführen. Zum Einbetten der Töpfe entnahmen sie aus einer nahen Fabrik frische Gerberlohe. Die Töpfe selbst waren für die Versuche durch eingegrabene Ziffern numerirt, so dass jeder Irrthum ausgeschlossen blieb.

Versuch I. Je zwei Töpfe wurden jeder mit einer Platte der acht Bleisorten und 200, resp. 250 Kubikcent. Essigsprit von $7^1/_2$ Proc. eingesetzt und neun Wochen lang sich selbst überlassen. Beim Oeffnen der Beete waren die Bleiplatten nur theilweise oxydirt. Die beiden Töpfe Nr. 1, besonders aber von Nr. 8, zeigten namentlich an der inneren Seite ihrer Platten eigenthümlich rothe Stellen, auf deren Natur die Verf. noch zurückkommen. Im Uebrigen war an dem erzeugten Bleiweiss keine bemerkenswerthe Färbung wahrzunehmen.

Versuch IIa. Je ein Topf, mit 700 Kubikcent. Essig von 6 Proc. und einer Platte Blei beschickt, wurde in der Ecke eines Kellers 11 Wochen lang in Mist und Lohe gebettet, in welche man zwei kleine Röhrchen mit frisch bereitetem Wasserstoffschwefel eingesetzt hatte, um die Platten

während ihrer Oxydation einer langsamen Einwirkung von Schwefelwasserstoff auszusetzen. Die Platten waren ausgezeichnet corrodirt; das Bleiweiss war, zumal an den dem Schwefelwasserstoff am meisten ausgesetzten Stellen, mehr oder minder grau gefärbt, jedoch ohne jeglichen Stich ins Röthliche.

Versuch IIb. Je eine Platte von den sechs den Verf. aus Mechernich zugesandten Bleiproben a bis f wurden ebenfalls elf Wochen lang auf gewöhnliche Weise in Lohe gebettet. Die Platten waren sämmtlich stark angegriffen, das Bleiweiss zeigte aber alle Uebergänge von Grüngrau bis rein Weiss. Das Bleiweiss aus dem Werkblei a liess deutlich Grünspan erkennen, dasjenige des Handelsbleies f dagegen war von tadelloser Schönheit.

Versuch III. α) Je ein Topf mit 300 Kubikcent. destillirten Holzessigs von 7,2 Proc. Essigsäure und einer Platte, β) je ein Topf mit 400 Kubikc. Essigsprit und zwei Platten, γ) je ein Topf mit 300 Kubikcent. Essigsprit und einer Platte, δ) je ein Topf mit 25 Grm. reiner Essigsäure, 125 Grm. Wasser und einer Platte wurden zusammen 13 Wochen lang eingesetzt. Die mit Holzessig beschickten Töpfe zeigten nach Beendigung des Versuches die Platten nur wenig verändert; das Empyreuma des Essigs hatte das Blei förmlich vor der Oxydation geschützt. Sämmtliche übrige Platten waren recht gut oxydirt und hatten rein weisses Bleiweiss geliefert, besonders die der Reihe δ, welche mit reiner Essigsäure angesetzt waren.

Versuch IV. α) Je zwei Töpfe von rein cylindrischer Form, aussen und innen glasirt und mit passendem Thondeckel versehen, wurden mit 300 Grm. Essigsprit von 8 Proc., resp. 200 Grm. verdünnter Holzessigsäure von 11 Proc. nebst je einer Platte 1—8 beschickt. β) Je ein Topf von der alten Form wurde mit 200 Grm. verdünnter Holzessigsäure von 11 Proc. und einer Platte beschickt. γ) Je zwei Töpfe mit 400 Grm. Essigsprit und einer Platte, resp. 600 Grm. Essig und zwei Platten. Sämmtliche 40 Töpfe wurden 14 Wochen lang in der Lohe gelassen. Die Platten in den Töpfen α waren nur sehr wenig oxydirt, das gebildete Bleiweiss jedoch überall rein weiss. Die Platten der Töpfe β waren ebenfalls mangelhaft angegriffen, hatten indess auch nur weisses Bleiweiss geliefert. In den Töpfen γ waren die Bleie zum Theil recht gut oxydirt; doch zeigte eine ganze Reihe, welche der Rückwand zunächst gestanden hatte, die schon beim Versuch I beobachteten rothen Schichten, und zwar so stark, dass das darüber liegende Bleiweiss eine rosa Färbung angenommen hatte. Die 16 Töpfe γ hatten auf einer Breterlage über den anderen zugleich eingesetzten Töpfen gestanden und waren mit Bretern und einer dicken Loheschicht bedeckt worden. Das während des Versuches vielfach feuchte Wetter hatte dieser aufliegenden Lohe ihre sonst lockere Beschaffenheit genommen und sie stark verfilzt. Die die Töpfe bedeckenden Breter waren durch starke Pilzbildung fest mit denselben verwachsen. Offenbar hatte die hierdurch gehemmte Luftcirculation eine grosse Rolle bei den beobachteten Erscheinungen gespielt. Bei näherer Besichtigung der roth gefärbten Platten stellte sich heraus, dass die Färbung besonders auf der Innenseite der Platten zu bemerken war. Das Blei war zunächst mit einer ziegelrothen, leicht abblätternden Schicht bedeckt, welche

nicht selten in einen dünnen gelben Ueberzug auslief. Darauf legte sich dann das mehr oder minder rosa gefärbte Bleiweiss.

Die fünf Versuchsreihen lehren nun Folgendes: Der Gehalt an fremden Metallen in den Handelsbleien, namentlich, wie erst kürzlich behauptet worden ist, der Gehalt an Silber, übt auf die Farbe des Bleiweisses keinen Einfluss, natürlich in der Voraussetzung, dass diese Verunreinigungen sich innerhalb der üblichen Grenzen halten. Der Silbergehalt in dem Blei Nr. 5 überschreitet bei weitem den Maximalgehalt der jetzigen Handelsbleie an Silber; nichtsdestoweniger zeigte das daraus gewonnene Bleiweiss keine besonderen Eigenschaften. Auch der Kupfergehalt, welcher gerade bei Nr. 5 ebenfalls bedeutend ist, kann nicht als irgendwie nachtheilig angesehen werden. Noch viel weniger darf man, wie auch wohl geschehen ist, dem Eisen die Schuld geben. Die in den Bleien gefundenen Eisenmengen sind unerheblich, und es ist noch sehr die Frage, ob sie nicht theilweise aus den zur Analyse angewendeten grossen Wasser- und Säuremengen stammen, deren auch noch so geringe Verunreinigung mit Eisen sich schliesslich in dem Untersuchungsmaterial concentrirt. Dass auch der Schwefel unschädlich ist, beweisen die Versuchsreihen IIa und IIb. Die Vermuthung, dass die als Bleioxysulfid bekannte rothe Verbindung das Färbende in dem rothen Bleiweiss sei, hat sich also nicht bestätigt. Die Versuche IIa und IIb thun dar, dass weder der von aussen zugeführte Schwefel, noch der bereits in den Bleien enthaltene eine rothe Färbung bedingt. Auch die Verschiedenheit der Essige scheint nicht von Bedeutung zu sein. Die Versuche der Verf. haben allerdings ergeben, dass der gewöhnliche, einmal destillirte Holzessig ein sehr schlechtes Material für die Bleiweissfabrikation darstellt, und dass ein starker, reiner Branntweinessig von 8—10 Proc. bei weitem die günstigsten Resultate liefert; irgend einen Einfluss auf die Färbung hat jedoch keiner der angewendeten Essige geübt.

Es bleibt somit nur noch übrig, die rothe Färbung einem mangelhaften Processe zuzuschreiben, und die weiteren Ausführungen werden zeigen, dass dies in der That das Richtige ist. Schon in dem Versuch I beobachteten die Verf. an einzelnen Platten eine deutlich ziegelrothe Schicht, welche leicht von dem darunter liegenden metallischen Blei abblätterte. In dem damaligen Stadium der Untersuchung hielten sie den Schwefel für die Ursache dieser Erscheinung und mochten diese Ansicht selbst dann noch nicht ganz aufgeben, als sich herausstellte, dass grössere Mengen von Schwefel in der rothen Verbindung nicht nachzuweisen waren. Als sie nun in der Versuchsreihe IIa an denselben Bleien, welche die Rothfärbung gezeigt hatten, nicht die geringste Färbung wahrnahmen und ohne Ausnahme Bleiweiss von guter Beschaffenheit erhielten, als endlich auch die folgende Versuchsreihe das Irrige ihrer Meinung bewies, mussten sie schon nach anderen Ursachen forschen und waren nicht wenig erfreut, in dem Versuche IV ein überzeugendes Resultat zu gewinnen. Hier wurden die rothen Schichten in verstärktem Grade beobachtet, und es war nicht mehr zu zweifeln, dass ihre Entstehung dem Processe selbst zuzuschreiben sei, und dass man es mit einer fremde Metalle ausschliessenden Bleiverbindung zu thun hatte. Obwohl es von vorn

herein unwahrscheinlich war, dass hier eine höhere Sauerstoffverbindung des Bleies vorläge, hielten die Verff. es doch für nöthig, da die Aehnlichkeit des rothen Körpers mit Mennige eine so grosse war, vergleichende Versuche anzustellen. Mit Salpetersäure übergossen, färbt sich die Mennige, wie bekannt, schwarzbraun, indem sich das Bleioxyd derselben unter Hinterlassung von braunem Bleihyperoxyd auflöst. Die in Rede stehende Verbindung entwickelt zunächst Kohlensäure, aus beigemischtem Carbonat stammend; dann löst sie sich, besonders bei gelindem Erwärmen, langsam zu einer klaren Flüssigkeit. In der Lösung ist nichts als Bleinitrat enthalten. Rauchende Salzsäure entwickelt aus Mennige Chlor unter Abscheidung von Chlorblei, während die neue Verbindung sich ohne Chlorentwickelung ebenfalls in Chlorblei umwandelt; eben so wenig wie Chlor, wurde aber dabei die geringste Spur von Schwefelwasserstoff frei. Chamäleonlösung übt auf Mennige keine Wirkung, wird aber von dem rothen Körper sofort entfärbt. Die Verf. wollen bei dieser Gelegenheit nicht unerwähnt lassen, dass das Bleiweiss, in welchem die rothen Schichten vorkamen, mit Wasser ausgezogen basisches Bleiacetat in Lösung gab, welches ebenfalls Chamäleon entfärbt. Gutes Bleiweiss gab diese Bleiverbindung nicht in merklicher Menge an Wasser ab, so dass der Auszug auf Chamäleon so gut wie nicht reagirte. Wird Mennige auf Platinblech mässig erhitzt, so färbt sie sich dunkel, nimmt aber beim Erkalten ihre frühere Farbe wieder an. Verfährt man dagegen mit der neuen Verbindung eben so, so kommt ein Punkt, wo dieselbe plötzlich zu Bleioxyd verglimmt. Letzteres Verhalten führte die Verf. zur richtigen Erkenntniss des Körpers. Das nach dem Verfahren von Dulong durch Erhitzen des oxalsauren Bleies dargestellte Suboxyd zeigt nämlich genau dasselbe Verhalten. Die Verff. stellten diese Verbindung frisch dar und vermochten sowohl die Entfärbung der Chamäleonlösung als auch das Verglimmen beim mässigen Erhitzen herbeizuführen. Es bleibt in der That kein Zweifel, dass man es mit einem Körper zu thun hat, welcher dem Bleisuboxyd sehr nahe steht. Die fragliche Substanz entspricht offenbar einer ähnlichen Verbindung des Bleisuboxyds mit dem Bleioxyd, wie die bereits bekannte Verbindung des Bleihyperoxyds mit dem Bleioxyd, die Mennige. Das Gelb des Bleioxyds und das Braun des Hyperoxyds oder des Suboxyds geben in molecularer Mischung Roth [1]). Die Entstehung einer solchen Verbindung ist unschwer zu erklären. Ein schlechter Gährprocess, wie er in den Bleibeeten durch mangelhaften Luftzutritt leicht stattfinden kann, hindert die völlige Oxydation des Bleies, und das Suboxyd mengt sich in stärkerem oder geringerem Grade dem erzeugten Carbonat bei, welches dadurch mehr oder minder rosa gefärbt erscheint. Es ist daher nicht unmöglich, dass unter Umständen die Folgen eines solchen Fehlers vorübergehend sind, und dass die rothe Verbindung sich im Laufe der Oxydation wieder in Bleioxyd und Bleicarbonat umsetzt. Die auf der Oberfläche des Bleies beobachteten gelben Schichten, die nichts anderes als Bleioxyd sind, deuten diese Möglichkeit genügend an.

Es bleibt nur noch übrig, festzustellen, ob die Rothfärbung des Blei-

---

1) Vergl. W. Stein, d. Jahresbericht p. 317.

weisses, auf die man eigentlich erst in neuerer Zeit aufmerksam geworden ist, unter allen Umständen ihren Ursprung einem mangelhaft geleiteten Process verdanke. Das den Verf. zu Gebote stehende rothe Bleiweiss, welches in Logen bereitet sein soll, unterscheidet sich von dem von ihnen selbst dargestellten dadurch, dass es mehr seiner ganzen Masse nach gefärbt ist. Der Bruch zeigt allerdings auch eine dem metallischen Blei nächstliegende stärker gefärbte Schicht, worauf erst eine schwach rosafarbene folgt: das Bleiweiss ist aber von viel derberer Consistenz, und daher selbst die auf dem Blei liegende Schicht zu carbonathaltig, als dass man damit noch die Verwandtschaft mit Bleisuboxyd überzeugend nachweisen könnte. Die Verf. vermochten nur mit dem fein geschlämmten und mit Wasser erschöpften Carbonat eine schwache Reduction von Chamäleonlösung herbeizuführen. Es scheint demnach auch hier die Anwesenheit von Bleisuboxyd angedeutet. Dafür, dass die fremden Metalle nicht an der Färbung betheiligt sind, dürfte noch folgender Versuch als Beweis gelten. Das fragliche rothe Bleiweiss wurde durch gelindes Glühen in Oxyd verwandelt; es wurde ferner eine gleiche Menge des Bleiweisses in Essigsäure gelöst und mit dem Oxyd digerirt. Die so erhaltene Bleisubacetat-Lösung gab beim Ausfällen mit Kohlensäure ein ganz weisses Bleiweiss. Ist auch bei diesem Bleiweiss die oben erwähnte Bildung von Bleisuboxyd und Bleioxyd das Rothfärbende, so ist offenbar die Ursache davon in einem mangelhaften Process zu suchen. Dem steht freilich die Angabe des Fabrikanten entgegen, welcher aus dem fraglichen Blei immer rothes Bleiweiss erhalten zu haben angiebt, während er aus einer anderen, zugleich und unter denselben Bedingungen eingesetzten Bleisorte stets gutes und reinweisses Bleiweiss erzeugte[1]). Dieser Widerspruch mit den Ergebnissen der vorstehend beschriebenen Versuche wird sich jedoch ebenfalls lösen lassen, wenn es den Verf. einmal gelingt, bei erneuertem Auftreten von rothem Bleiweiss von einem solchen Blei und dem daraus gebildeten Produkt grössere Mengen, als ihnen bisher zur Verfügung standen, in die Hände zu bekommen.

Manganpräparate.

K. J. Bayer[2]) beschäftigte sich mit der Darstellung reiner Manganpräparate. Die rohen Manganlaugen werden zur Vertreibung des Chlors und der überschüssigen Salzsäure stark concentrirt, sodann stark verdünnt und durch fractionirte Fällung mit kohlensaurer Natronlösung das Fe_2O_3, Al_2O_3 etc. entfernt. Dabei ist zu beachten, dass auf diese Weise

---

1) Auch einige der bedeutendsten Bleiweissfabrikanten Bayerns sind der bestimmten Ansicht, dass gewisse Bleisorten unter allen Umständen röthlichschimmerndes Bleiweiss, andere wieder stets rein weisses Bleiweiss geben. So werthvoll daher die obige Arbeit der Herren Verff. ist, so ist doch die Frage nach der Ursache der Rothfärbung des Bleiweisses noch keineswegs endgültig beantwortet. D. R.

2) K. J. Bayer, Journ. f. pract. Chemie 1872 V p. 443; Chem. Centralbl. 1872 p. 499.

nicht alles Eisen heraus zu schaffen ist und dass ein nicht unbedeutender Theil davon, wie Verf. schon öfter bemerkte, trotz der Chlorentwickelung als Oxydul sich in der Lösung befindet. Um nun das Eisen, das Kobalt und Nickel aus der Lösung zu schaffen, braucht man nur die vom kohlensauren Natronniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit mit so viel Schwefelammonium zu versetzen, bis ein Theil MnS mit herausfällt, und zu digeriren. Alles Fe, Co und Ni geht nun in den Niederschlag, indem derselbe mehr und mehr schwarz wird, und aus der abfiltrirten Flüssigkeit erhält man nun durch weiteren Zusatz von Schwefelammonium reines fleischfarbenes MnS, das in irgend einer Säure gelöst, völlig reine Manganpräparate liefert. — Hierzu bemerkt H. Kolbe[1]): Ein völlig eisenfreies Manganchlorür gewinnt man bekanntlich leicht dadurch, dass man die durch Behandlung von Braunstein mit Salzsäure, also bei der Chlorbereitung erhaltene klar filtrirte Lösung zur Trockne eindampft und den Salzrückstand in einem hessischen Tiegel im Kohlenofen gelinde glüht. Die geglühte Masse, mit Wasser ausgelaugt, giebt eine von Eisen absolut freie Lösung reinen Manganchlorürs.

F. W. Krecke[2]) schildert Zersetzungserscheinungen beim Manganchlorür. Eine farblose wässrige Lösung dieses Salzes nimmt bei zunehmender Concentration zwischen 70 und 100° C. zunächst eine rosenrothe, dann eine gelbe Farbe an, um endlich, noch bevor das Salz krystallisirt, prächtig grün zu werden. Verf. hat diese Erscheinung genauer studirt. Eine Auflösung der rosenrothen Krystalle von Manganchlorür in 10 bis 12 Thln. Wasser ist sowohl bei gewöhnlicher als auch bei der Siedetemperatur farblos. Bei stärkerer Concentration färbt sie sich hellroth, welche Farbe dunkler und dunkler wird, je mehr der Wassergehalt der Auflösung abnimmt. Wird diese Auflösung auf einem Wasserbade bei einer Temperatur über 70° eingedampft, so ist die rothe Farbe am dunkelsten, wenn der Salzgehalt etwa 15 Proc. beträgt. Bei grösserer Concentration wird die Lösung mehr und mehr orangefarben, um endlich bei einer Concentration von ungefähr 20 Proc. hellgelb zu werden und eine Farbe anzunehmen, die am besten zu vergleichen ist mit einer verdünnten Auflösung von chromsaurem Kali. Lässt man die gelbe Lösung erkalten, so geht bei einer Temperatur von etwas unter 70° die gelbe Farbe wieder in die gewöhnliche rosenrothe über. Um zu erfahren, ob dieser Farbenwechsel mit einer Zersetzung des Salzes verbunden ist, wurden zwei Auflösungen, die über 70° gelb geworden waren, analysirt. Man fand das Salz unverändert nach der Formel $MnCl_2$ zusammengesetzt. Fährt man fort, die Auflösung zwischen 70 und 100° zu verdampfen, so nimmt sie mehr und mehr eine grüne Farbe an, welche schliesslich vollkommen übereinstimmt mit derjenigen conc. Nickellösungen. Beim Erkalten bis unter 70° geht sie durch Gelb wieder in die gewöhnliche rosenrothe über. Die Analyse ergab, dass hierbei eine

---

1) H. Kolbe, Journ. f. pract. Chemie 1872 V p. 445; Chem. Centralbl. 1872 p. 499.

2) F. W. Krecke, Journ. f. pract. Chemie 1872 V p. 105; Dingl. Journ. CCIV p. 337; Chem. Centralbl. 1872 p. 289.

geringe Menge Chlor (1,6 Proc.) in Form von Salzsäure entweicht. Es fragt sich, ob das Grünwerden der Lösung durch dieses Entweichen von Salzsäure verursacht wird. Hier sind folgende Erscheinungen zu beachten: Die Lösung nimmt beim Erkalten wieder eine rosenrothe Farbe an und liefert Krystalle wasserhaltigen Manganchlorürs. Die grüne Farbe verschwindet nicht durch Hinzufügung concentrirter Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure. Verdünnt man die Lösung mit kochendem absoluten Alkohol, so behält sie ihre Farbe. Löst man krystallisirtes Manganchlorür in absolutem Alkohohl auf, so zeigt die Lösung gleichfalls, auch bei gewöhnlicher Temperatur, eine grüne Farbe, liefert jedoch beim Verdampfen rothe prismatische Krystalle. Durch Hinzufügung von Wasser zur alkoholischen Lösung geht deren Farbe durch Gelb in Roth über. Die grüne Farbe der Lösung muss deshalb dem in Auflösung befindlichen wasserfreien Manganchlorür zugeschrieben werden. In einer concentrirten Auflösung wird daher bei Gegenwart von Wasser in erhöhter Temperatur das wasserhaltige Manganchlorür in ein wasserfreies Salz und Wasser gespalten. Wird krystallisirtes Manganchlorür durch einen trocknen Luftstrom in einem Trockenkästchen erhitzt, indem man zugleich in diesem Luftstrome ein Stück blaues Lakmus- und ein Stück Indigopapier anbringt, um zu sehen, ob Salzsäure oder Chlor entweichen, so bemerkt man, dass bei 72° das Lakmuspapier beginnt roth zu werden. Das Salz wird heller, es entweicht viel Wasserdampf und Salzsäure, bis das Thermometer auf 130° gestiegen ist, wo dann das Salz grün erscheint und die Entwicklung von Salzsäure aufhört. Bis auf 200° erhitzt, entweicht kein Chlor und das Stückchen Indigopapier bleibt unverändert. Wird krystallisirtes Manganchlorür bei 100° getrocknet, so erhält man eine hellgrüne Masse, die nicht mehr wie das ursprüngliche Salz hygroskopisch ist. Sie löst sich theilweise in Wasser unter Wärmeentwicklung mit hellrother Farbe auf. Der unaufgelöste Theil bildet ein weisses Pulver, welches in verdünnter Säure löslich und wahrscheinlich ein basisches Chlorid ist. K. J. Bayer[1]) hat die im Vorstehendem beschriebenen Versuche wiederholt, konnte aber bei aller Vorsicht keine Farbenveränderungen wahrnehmen, selbst dann nicht, wenn er die im Wasserbade concentrirte Lösung zur Trockne brachte oder sie im Probirröhrchen so lange einkochte, bis sich festes Salz auszuscheidenbegann; weder von einer gelben, noch rothen, noch grünen Farbe war etwas zu bemerken. Die von Krecke beobachteten Farbenveränderungen konnten aber leicht hervorgerufen werden, wenn man der Lösung des $MnCl_2$ etwas Fe_2Cl_6-Lösung (roth und gelb) oder etwas $CoCl_2$-Lösung (blau und grün) hinzufügte. Schon sehr kleine Mengen des $CoCl_2$ genügten, um die grüne Farbe hervorzurufen, die besonders dann sehr schön hervortrat, wenn gleichzeitig etwas Eisen vorhanden war. Diese Färbung ist so charakteristisch, dass sie sehr gut zur Erkennung kleiner Mengen von Kobalt in concentrirten Manganchlorürlösungen dienen kann. Die Schlüsse, welche Krecke aus jenen Farbenveränderungen zieht, sind also sämmtlich unrichtig und deuten nichts weiter als Verun-

---

1) K. J. Bayer, Journ. f. pract. Chemie 1872 V p. 443; Dingl. Journ. CCV p. 170; Chem. Centralbl. 1872 p. 499.

[redacted]

reinigungen des $MnCl_2$ durch $FeCl_6 + CoCl_2$ an. Das wasserfreie $MnCl_2$ ist nicht grün, sondern ein leicht schmelzbarer rother Körper, welcher beim Erkalten zu einer schön krystallinischen Masse mit ähnlichem Glanze wie das $MgCl_2$ erstarrt, und leicht durch blosses Erhitzen des krystallisirten wasserhaltigen Salzes erhalten werden kann, wenn man den Zutritt der Luft möglichst verhindert. — Verf. bemerkt hierbei, dass er aus einer Lösung des reinen $MnCl_2$ in Wasser durch allmäliges Verdunstenlassen bei gewöhnlicher Temperatur grosse monokline Krystalle von der Formel $MnCl_2 + 5\ H_2O$ erhielt, die nur in sehr feuchter Luft zerflossen.

T. Rowan[1]) (in Glasgow) beschreibt die Darstellung von Farbstoffen aus Manganverbindungen. Durch modificirtes Erhitzen von kohlensaurem Manganoxydul oder von Manganchlorür können recht gute Deckfarben gewonnen werden. Das kohlensaure Manganoxydul wird erhalten durch Niederschlagen des bei der Chlorfabrikation als Nebenprodukt auftretenden Chlormangans mittelst eines Carbonates. Erhitzt man das Mangancarbonat in einem verschlossenen Gefässe, zu welchem der Sauerstoff der Luft nicht zutreten kann (welches aber einen Ausgang für Gas und Dämpfe besitzt), so erhält man ein sehr schönes grünes Pulver, sehr wohl geeignet zu einer Anstreichfarbe. Das Ausschliessen der atmosphärischen Luft kann bewerkstelligt werden durch loses Ausfüllen der Ausgangsröhre des Gefässes mit Kohle, welche die Gase und Dämpfe entweichen, aber keine Luft eintreten lässt. Erhitzt man Braunstein an der Luft, so erhält man einen guten braunen Farbstoff. Führt man die letztere Operation bei gelinder Hitze aus [redacted]

urch Erhitzen im Wasserdampfe nach $3FeO + H_2O = Fe_3O_4 + H_2$. Es löst ch leicht in Chlorwasserstoffsäure und in Salpetersäure, nicht in Schwefelsäure.

v. Weise[1]) lieferte eine Arbeit über Eisenmennige und deren nwendung[2]).

B. Franz[3]) bestimmte die specifischen Gewichte folgender isenlösungen:

α) Schwefelsaures Eisenoxyd $Fe_2(SO_4)_3$, t = 17,5° C.; = 27″ 7‴. Die Lösungen wurden durch Oxydiren von Eisenvitriol mitlst Salpetersäure, Fällen des Schwefels, Eisenoxydes mit Ammoniak und ösen des ausgewaschenen Niederschlages in der berechneten Menge Schwelsäure erhalten. Bei Prüfung der käuflichen schwefelsauren Eisensolution ittelst dieser Tabelle gehe man vorsichtig zu Werke. Man berücksichtige ämlich, dass diese Art schwefelsaurer Eisenoxydlösung hergestellt wird durch ösen von Eisenvitriol, Zugeben der nöthigen Menge Schwefelsäure und xydiren des Eisenoxyduls mittelst nach und nach hinzugefügter Salpetersäure. a man stets etwas mehr als die berechnete Menge Schwefelsäure zuzusetzen flegt, so enthalten die Lösungen, neben wechselnden Mengen Salpetersäure, tets mehr oder minder grosse Mengen freier Schwefelsäure. Die schwefelsauren isenoxydlösungen zeigen in der Regel ein spec. Gew. von 1,3804 = 40° B., on welcher Stärke sie meist im Handel verlangt werden. Bei verschiedenen roben, deren Gehalt Verf. gewichtsanalytisch und mit Hülfe nachstehender Taelle bestimmt hatte, zeigten sich Differenzen von $^1/_2$—$1^1/_2$ p. c., die gewichtsnalytisch weniger gefunden wurden, als durch Bestimmung des spec. Gewichtes.

Proc.	sp. Gew.	Proc.	sp. Gew.	Proc.	sp. Gew.
1	1,0085	21	1,1946	41	1,4665
2	1,0170	22	1,2066	42	1,4824
3	1,0255	23	1,2186	43	1,4983
4	1,0340	24	1,2306	44	1,5142
5	1,0426	25	1,2426	45	1,5298
6	1,0512	26	1,2559	46	1,5468
7	1,0598	27	1,2692	47	1,5638
8	1,0684	28	1,2825	48	1,5808
9	1,0770	29	1,2958	49	1,5978
10	1,0854	30	1,3090	50	1,6148
11	1,0948	31	1,3229	51	1,6328
12	1,1042	32	1,3368	52	1,6508
13	1,1136	33	1,3507	53	1,6688
14	1,1230	34	1,3646	54	1,6868
15	1,1324	35	1,3782	55	1,7050
16	1,1424	36	1,3927	56	1,7241
17	1,1524	37	1,4072	57	1,7432
18	1,1624	38	1,4217	58	1,7623
19	1,1724	39	1,4362	59	1,7814
20	1,1826	40	1,4506	60	1,8006

1) v. Weise, Hess. Gewbl. 1872, Nr. 16, p. 124; Polyt. Ctrbl. 1872, p. 441.
2) Jahresbericht 1860, p. 6; 1868, p. 324; 1871, p. 353.
3) B. Franz, Journ. f. pract. Chemie 1872, V, p. 283; Chem. Centralbl. 872, p. 362, 364.

β. Salpetersaures Eisenoxyd, $Fe_2(NO_3)_6$; t = 17,5°; B = 27″ 8‴. Die Lösungen wurden wie die des schwefelsauren Eisenoxyds e halten.

Proc.	sp. Gew.	Proc.	sp. Gew.	Proc.	sp. Gew.
1	1,0080	23	1,1912	45	1,4338
2	1,0160	24	1,2012	46	1,4465
3	1,0240	25	1,2110	47	1,4592
4	1,0320	26	1,2212	48	1,4719
5	1,0398	27	1,2314	49	1,4846
6	1,0472	28	1,2416	50	1,4972
7	1,0546	29	1,2518	51	1,5122
8	1,0620	30	1,2622	52	1,5272
9	1,0694	31	1,2730	53	1,5422
10	1,0770	32	1,2838	54	1,5572
11	1,0852	33	1,2946	55	1,5722
12	1,0934	34	1,3054	56	1,5892
13	1,1016	35	1,3164	57	1,6062
14	1,1098	36	1,3280	58	1,6232
15	1,1182	37	1,3396	59	1,6402
16	1,1268	38	1,3512	60	1,6572
17	1,1354	39	1,3628	61	1,6764
18	1,1440	40	1,3746	62	1,6956
19	1,1526	41	1,3864	63	1,7148
20	1,1612	42	1,3982	64	1,7340
21	1,1712	43	1,4100	65	1,7532
22	1,1812	44	1,4218		

γ) Eisenalaun $FeK_2(SO_4)_4 + 24\,H_2O$; t = 17,5°; B = 27″ 7‴. Zur Herstellung der Lösungen wurde wiederholt umkrystallisirter Eisenalaun verwendet.

Proc.	sp. Gew.	Proc.	sp. Gew.	Proc.	sp. Gew.
1	1,0054	11	1,0507	21	1,0942
2	1,0108	12	1,0548	22	1,0990
3	1,0162	13	1,0589	23	1,1038
4	1,0216	14	1,0630	24	1,1086
5	1,0268	15	1,0672	25	1,1136
6	1,0308	16	1,0716	26	1,1193
7	1,0348	17	1,0760	27	1,1250
8	1,0388	18	1,0804	28	1,1307
9	1,0428	19	1,0848	29	1,1364
10	1,0466	20	1,0894	30	1,1422

Chrompräparate.

Nach einer mir zugekommenen Notiz soll in neuerer Zeit das Chromgrün anstatt mit Hülfe von Borsäure oder Phosphorsäure mittelst Arsensäure dargestellt werden. Das so erhaltene Chromgrün unterscheidet sic

von Guignet-Grün[1]) durch intensivere Farbe, allerdings fällt die Unschädlichkeit derselben weg.

Kupferpräparate.

B. Franz[2]) ermittelte die specifischen Gewichte folgender Kupferlösungen:

α) Kupferchlorid $CuCl_2$; $t = 17{,}5^0$ C.; $B = 27'' \; 8'''$. Die Lösungen wurden dargestellt durch Fällen von Kupfervitriol mittelst kohlensauren Natrons, Lösen des kohlensauren Kupferoxydes in Salzsäure und Verdampfen des Säureüberschusses im Wasserbade.

Proc.	sp. Gew.	Proc.	sp. Gew.	Proc.	sp. Gew.
1	1,0091	15	1,1565	28	1,3338
2	1,0182	16	1,1696	29	1,3478
3	1,0273	17	1,1827	30	1,3618
4	1,0364	18	1,1958	31	1,3784
5	1,0455	19	1,2089	32	1,3950
6	1,0548	20	1,2223	33	1,4116
7	1,0641	21	1,2362	34	1,4287
8	1,0734	22	1,2501	35	1,4447
9	1,0827	23	1,2640	36	1,4615
10	1,0920	24	1,2779	37	1,4782
11	1,1049	25	1,2918	38	1,4949
12	1,1178	26	1,3058	39	1,5116
13	1,1307	27	1,3198	40	1,5284
14	1,1436				

β) Salpetersaures Kupferoxyd $Cu(NO_3)_2$; $t = 17{,}5^0$; $B = 27'' \; 6'''$. Die Lösungen wurden dargestellt durch Lösen von metallischem Kupfer in verdünnter Salpetersäure und Eindampfen im Wasserbade.

Proc.	sp. Gew.	Proc.	sp. Gew.	Proc.	sp. Gew.
1	1,0090	16	1,1561	31	1,3432
2	1,0180	17	1,1680	32	1,3575
3	1,0270	18	1,1799	33	1,4708
4	1,0360	19	1,1918	34	1,3841
5	1,0452	20	1,2037	35	1,3974
6	1,0550	21	1,2158	36	1,4124
7	1,0648	22	1,2279	37	1,4274
8	1,0746	23	1,2400	38	1,4424
9	1,0844	24	1,2521	39	1,4574
10	1,0942	25	1,2644	40	1,4724
11	1,1042	26	1,2775	41	1,4894
12	1,1142	27	1,2906	42	1,5064
13	1,1242	28	1,3057	43	1,5234
14	1,1342	29	1,3168	44	1,5404
15	1,1442	30	1,3299	45	1,5576

1) Jahresber. 1861, p. 279; 1863, p. 374; 1865, p. 380; 1868, p. 333.

2) B. Franz, Journ. f. pract. Chemie 1872, V, p. 286; Chem. Centralbl. 1872, p. 362.

C. Kuhlemann[1]) fand bei der Analyse von Altenauer Kupfervitriol:

Eisen	0,0107	Proc.
Antimon . . .	0,0123	,,
Arsen	0,0064	,,
Zink, Nickel . . .	Spuren	
Silber	0,0006	,,
Summe der fremden Körper	0,03	Proc.

Antimonpräparate.

Eine schöne und dauerhafte, leider auf Kalk nicht anwendbare blaue Farbe erzeugt man nach R. Böttger[2]), indem man Antimonmetall in Königswasser auflöst, die Lösung durch granulirtes Glas filtrirt und so lange eine verdünnte Blutlaugensalzlösung zusetzt, als ein Niederschlag erfolgt. Dieses Blau ist vom Ultramarin kaum zu unterscheiden und liefert den Blaufabrikanten ein Kornblau, wie es bisher noch nicht da war. Mit Chromgelb oder Zinkgelb (chromsaurem Zinkoxyd) gemischt, gibt es eine dem Schweinfurter Grün kaum nachstehende grüne, viel weniger giftige Farbe, als das Arsengrün ist. Mit Oelfirniss, Gummi, Leim und Stärke lässt sich dasselbe sehr gut behandeln.

Zinnpräparate.

Zinnsaure Alkalien (Stannate) stellte C. Lennig[3]) (in Philadelphia) nach einem in England auf den Namen Voughan ertheilten Patent auf folgende Weise dar: Man behandelt Zinnabfälle unter beständigem Umrühren mit Aetzkalilösung (oder Aetznatronlösung) von 1,2 spec. Gew., lässt dann die Flüssigkeit ablaufen, pumpt atmosphärische Luft (oder auch bloss Sauerstoff) durch die das Zinn enthaltenden Gefässe, bringt die abgelassene alkalische Lösung wieder auf das Metall und wiederholt diese Operation, bis der grösste Theil der alkalischen Flüssigkeit in eine Zinnsalzlösung übergeführt worden ist. Man befördert die Reactionen, wenn man die Flüssigkeit gelinde erwärmt und erhitzte Luft über das Metall führt.

J. T. King[4]) liess sich (in England für G. Lauder in New-York) ein Patent geben auf die Verwandlung von den Flüssigkeiten, die zum Verzinnen auf nassem Wege gedient haben. Man gewinnt daraus schwefelsaures Natron und Eisenoxyd.

---

1) C. Kuhlemann, Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preuss. Staate 1871, p. 213.

2) K. Böttger, Polyt. Notizbl. 1872, Nr. 7; Dingl. Journ. CCIV, p. 160; Polyt. Centralbl. 1872, p. 619; Chem. Centralbl. 1872, p. 272; Deutsche Industriezeitung 1872, p. 198.

3) C. Lennig, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872, p. 384; Dingl. Journ. CCV, p. 76; Polyt. Centralbl. 1872, p. 755; Chem. Centralbl. 1872 p. 340.

4) J. T. King, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, 1872, p. 593.

Silberpräparate.

B. Renault[1]) theilt die Ergebnisse seiner Versuche über die redu-
enden Eigenschaften des Wasserstoffgases und der Phos-
ordämpfe gegenüber Silbersalzen mit. Wenn man einen
en Wasserstoffstrahl auf ein Blatt Berzelius'schen Filtrirpapieres
tet, welches mit einem Silberoxydsalz, wie phosphorsaurem, salpetersaurem,
nigsaurem, schwefelsaurem, schwefligsaurem, kohlensaurem, essigsaurem,
saurem etc. Silberoxyd, getränkt ist, so wird das Silber zu Metall redu-
, und das Papier schwärzt sich augenblicklich. Das Chlor-, Brom-, Jod-,
n- und Schwefelcyansilber reducirt der Wasserstoff dagegen nicht, voraus-
tzt, dass diese Haloidsalze frei von Oxydsalzen sind. Wenn man daher
elst einer Tinte, welche ein Alkalichlorid oder -Bromid (es ist vorzuziehen,
Ammoniumsalz anzuwenden) enthält, ein Dessin auf ein mit salpetersaurem
er getränktes und schwach paraffinirtes Papier zeichnet oder druckt und
es Papier dann der Wirkung des Wasserstoffes aussetzt, so wird es sich
all schwärzen, ausgenommen an den Punkten, wo die Tinte ein unreducir-
s Salz gebildet hat; das weiss gebliebene Dessin wird sich dann auf einem
varz gewordenen Grunde hervorheben. Das Paraffiniren des Papieres hat
elben Zweck, wie sonst das Leimen desselben, und wird durch Tränken
Papieres mit einer Lösung von 1 Th. Paraffin mit 50 Th. Petroleum-
r und darauf folgendes Trocknen desselben ausgeführt. Das ursprüng-
sehr poröse Berzelius'sche Papier ist durch das Eintauchen in das
eroxydsalz viel weniger durchdringlich für Gase geworden, besonders wenn
dem Silbersalz das Quecksilbersalz derselben Säure zugesetzt hat. So
ht das mit salpetersaurem Quecksilberoxyd versetzte salpetersaure Silber-
l (wie das mit arsenigsaurem Quecksilberoxyd versetzte arsenigsaure
eroxyd) das Papier für den Wasserstoff undurchdringlich; dasselbe wird
chzeitig am Licht unveränderlich, wenn das Mittel, worin es sich befindet,
Chlorid suspendirt oder dampfförmig enthält. Die Striche der Zeichnung
egen, welche aus einem unter den Bedingungen des Versuches unreducir-
n Silbersalz (dem Chlorsilber, Bromsilber etc.) gebildet sind, lassen die
e mit Leichtigkeit passiren. Diese Eigenschaft gestattet eine gewisse An-
von Abdrücken derselben Zeichnung zu erhalten. Wenn man nämlich
sensibilisirtes Papierblatt unter das ursprüngliche Dessin legt, dessen
che die Dicke des Papieres durchdrungen haben und recht trocken sein
sen, so wird man die genaue Reproduction des Dessins erhalten, indem
senkrecht auf dessen Oberfläche einen Wasserstoffstrahl richtet. Da
es Gas nur durch die Striche geht, so reducirt es die correspondirenden
kte des zweiten Blattes, und man erhält einen Abdruck der ursprünglichen
chnung in Schwarz, welchen man dann fixiren und tonen kann, indem man
gewöhnlichen Verfahrungsarten nöthigenfalls modificirt, nämlich dem zum
sibilisiren des Papierblattes benutzten Silbersalz anpasst. Anstatt des

1) B. Renault, Compt. rend. LXXIV, p. 984; Polyt. Centralbl. 1872, p. 823.

[redacted]

Wasserstoffgases kann man vortheilhaft Stickstoffgas oder Kohlensäuregas anwenden, welche vorher durch eine Röhre geleitet wurden, worin sich Phosphorstücke befanden; diese Gase schwärzen alsdann nicht nur die Silberoxydsalze, sondern auch die Salze des Quecksilber- und Kupferoxydes; der Verf. erhielt durch dieses Verfahren Abdrücke z. B. auf mit kohlensaurem Kupferoxyd imprägnirtem Papier. Die Phosphormenge, welche das Gas mitreisst, ist sehr gering; der Verf. fand z. B. bei 15° C. in 10 Liter Kohlensäuregas nur 1,2 Milligr. Phosphor. Das Wasserstoffgas nimmt ebenfalls Phosphordämpfe auf, aber in etwas grösserer Menge; überdies werden die Phosphorstücke, welche im Kohlensäuregas dunkel bleiben, im Wasserstoffgas (selbst dem mit der grössten Sorgfalt gereinigten) leuchtend; das Wasserstoffgas, welches Phosphor aufgenommen hat, wirkt energischer auf die Silbersalze, als die anderen Gase.

Thorpe[1]) ermittelte die Löslichkeit von Chlorsilber in concentrirter Salpetersäure und fand, dass 100,000 Th. Säure (welche Concentration? D. Red.) etwa 2 Theile Chlorsilber lösen. Die Anwesenheit niedriger Oxydationsstufen des Stickstoffs sei ohne Einfluss auf die Löslichkeit, durch Licht geschwärztes Chlorsilber löse sich aber in geringerer Menge.

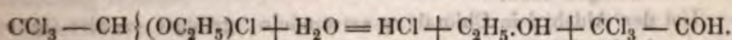
β. Organisch-chemische Präparate.

Chloral und Chloralhydrat[2]).

[redacted]

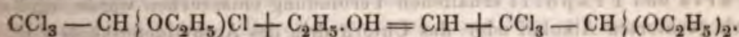
muthet, dass man die letztere Gruppe verhindern könne, der Einwirkung des Chlors nachzugeben, wenn man sie durch Fixation anderer Elemente sättigt. Diese Sättigung ist bereits durch eine von Wurtz und Frapolli dargestellte Verbindung realisirt, welche erhalten wurde, als man Chlorwasserstoff in ein Gemenge von Aldehyd und Alkohol leitete. In dem so gewonnenen Producte, $CH_3 - CH \left\{ \begin{matrix} OC_2H_5 \\ Cl \end{matrix} \right.$ ist die Gruppe CHO des Aldehyds ersetzt durch die Gruppe $CH \left\{ (OC_2H_5) Cl \right.$ und man konnte hoffen, dass in diesem Körper durch die Einwirkung von Chlor nicht die letztere schon chlorhaltige Gruppe, sondern vielmehr die Methylgruppe CH_3 angegriffen werde. Der Versuch hat dies bestätigt. Indem die Verf. die chlorirte Verbindung von Wurtz und Frapolli der Einwirkung von Chlor, unter Zusatz einer geringen Menge Jod, unterwarfen, erhielten sie den vierfach gechlorten Körper $CCl_3 - CH \left\{ (OC_2H_5) Cl \right.$. Dieses Product wurde durch Erwärmen mit Phosphorsuperchlorid gereinigt. Man erhielt eine bei 183—188⁰ siedende Flüssigkeit, deren spec. Gewicht 1,426 bei 0⁰ war. Der Körper ist also identisch mit dem Tetrachloräther, $C_4H_6Cl_4O$, welchen Malaguti durch directe Einwirkung von Chlor auf Aether und Henry neuerlich durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Chloralalkoholat erhalten haben. Henry giebt den Siedepunkt 188⁰ und die Dichte 1,421 bei 15⁰ an.

Der Tetrachloräther geht leicht in Chloral über; man braucht ihn nur einige Zeit in geschlossenem Gefässe mit Wasser auf 100⁰ zu erhitzen, um ihn in Alkohol, Chlorwasserstoff und Chloral zu spalten:



$$CCl_3 - CH \left\{ (OC_2H_5)Cl + H_2O = HCl + C_2H_5.OH + CCl_3 - COH. \right.$$

Bei einem Versuche, dessen Einzelheiten die Verf. an einem anderen Orte beschreiben werden, wurden 20 Gramm Tetrachloräther mehrere Tage lang mit Wasser im Wasserbade erhitzt und man erhielt auf diese Weise bei geeigneter Behandlung 10 Gramm reines Chloral. — Einige Tage lang im Wasserbade erhitzt, geht der Tetrachloräther in Chlorwasserstoff und Trichloracetal über:

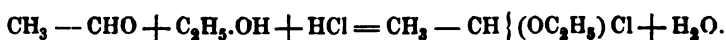


$$CCl_3 - CH \left\{ OC_2H_5)Cl + C_2H_5.OH = ClH + CCl_3 - CH \left\{ (OC_2H_5)_2. \right. \right.$$

Allein dabei bildet sich immer durch Einwirkung der entstandenen Salzsäure auf den Alkohol eine merkbare Menge Chloräthyl. Ein Versuch, bei welchem man 20 Grm. Tetrachloräther mit 30 Grm. Alkohol erhitzte, ergab 3 Grm Chloräthyl. Das Trichloracetal, welches sich bei der Reaction gebildet hatte, siedete zwischen 199 und 201⁰. Mit Schwefelsäure destillirt, giebt der Tetrachloräther Aethylchlorür und Chloral. Man sieht, dass das bei diesen verschiedenen Reactionen erhaltene Chloral ein directes Derivat des Aldehyds ist. Der Aldehyd wurde zuerst durch Alkohol und Chlorwasserstoffsäure in Monochloräther (Wurtz und Frapolli) und dieser darauf in Tetrachloräther und Chloral umgewandelt. Man hat also Chloral mit Aldehyd, Alkohol, Chlorwasserstoffsäure und Chlor erhalten. Dies sind nun genau die Producte, welche bei der Darstellung des Chlorals vorhanden sind, wenn man Chlor auf Alkohol einwirken lässt. Stas hat früher die Gegenwart von Alde-

[redacted]

hyd unter den Producten der Einwirkung von Chlor auf schwachen Alkoh(nachgewiesen. Man begreift, dass in der ersten Phase der Chloralbereitun sich nur geringe Mengen von Aldehyd bilden können. Denn unter dem Eir flusse des überschüssigen Alkohols und der Chlorwasserstoffsäure, welche fort während entsteht, muss sich der Aldehyd sofort in Monochloräther und diese durch die Einwirkung des Chlors in Tetrachloräther umwandeln. Der letzter Körper giebt Chloral durch Einwirkung von Wasser und Chloracetal durc Einwirkung von Alkohol. Nun findet sich, wie aus den Versuchen von Liebe bekannt ist, Perchloracetal unter den Producten der Einwirkung von Chlc auf Alkohol und spielt eine Rolle bei der Darstellung des Chlorals. Gleicl wohl scheint die Hauptreaction, welche zur Bildung des Chlorals führt, di des Wassers auf Tetrachloräther zu sein. Und dieses Wasser, unabhängi von dem, welches der Alkohol schon enthält, entsteht während der erste Phase der Reaction selbst durch die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure au Aldehyd und Alkohol:



$$CH_3 - CHO + C_2H_5.OH + HCl = CH_3 - CH \{ (OC_2H_5) Cl + H_2O.$$

Es zersetzt den Tetrachloräther nach der oben gegebenen Gleichung i Chloral, Chlorwasserstoffsäure und Alkohol, welcher wieder mit einer neue Menge Aldehyd und Chlorwasserstoffsäure in Reaction treten kann. Man be greift hiernach, dass eine geringe Menge Wasser, welches abwechselnd ge bildet und zersetzt wird, sich an der Erzeugung einer grossen Menge vo

[redacted]

Nach Verlauf einiger Stunden erhitzte man gelinde und fuhr unterdess mit dem Einleiten von Chlor fort, indem man von dem Gefässe aus ein gekrümmtes Rohr in einen Recipienten leitete, sobald die Temperatur auf 100° gestiegen war, begann sich eine dicke klebrige Flüssigkeit auf dem Boden des Recipienten anzusammeln. Sie war durch den Chlorstrom mit fortgerissen und floss aus dem Rohre tropfenweise ab. Verfährt man in solcher Weise, so erhält man eine ziemlich bedeutende Menge dieser Flüssigkeit, unter Umständen soviel, als dem Gewichte des angewandten Aldehyds entspricht. Dieselbe ist ein Hydrat des Dichloraldehyds, gemengt mit Chloralhydrat. Der Destillation unterworfen, geht sie fast vollständig unterhalb 105° über. Mit überschüssiger Schwefelsäure destillirt, giebt sie ein Gemenge von Dichloraldehyd und Chloral, welches bei der Destillation zwischen 85 und 98° übergeht. Alle Versuche, diese gechlorten Körper von andern zu trennen, sind erfolglos geblieben. Ihre Siedepunkte liegen einander zu nahe (Chloral 95°, Dichloraldehyd 88—90°, Paterno, welcher diesen Körper durch Zersetzung von Dichloracetal mittelst Schwefelsäure erhalten hat). Doch haben die Analysen dargethan, dass diejenigen Theile, welche unterhalb 90° übergehen, im Allgemeinen reicher an Dichloraldehyd sind, als der Theil, der beim Siedepunkte des Chlorals destillirt. Wenn man letzteren der Luft aussetzt, so bilden sich bisweilen Krystalle von Chloralhydrat. Die an Dichloraldehyd reicheren Fractionen geben dagegen mit Wasser ein syrupartiges Hydrat. Wenn man kaustisches Kali auf das Gemenge von Dichloraldehyd und Chloral einwirken lässt, giebt letzteres Chloroform, während ersterer eine andere Zersetzung erleidet.

Bei einem Versuche zersetzte man 13 Grm. des bei 90° siedenden Gemenges und erhielt 3,5 Grm. Chloroform. Die Flüssigkeit hatte sich geschwärzt und man konnte darin die Gegenwart einer beträchtlichen Menge von Chlorkalium und einer organischen Säure nachweisen, welche im Wasser löslich war und mit basisch-essigsaurem Blei einen reichlichen Niederschlag gab. Diese Säure wurde nicht näher untersucht. Ausser Zweifel ist, dass das Kali dem Dichloraldehyd das Chlor entzieht und darauf die sauerstoffhaltigen Körper, welche hierbei entstehen und ohne Zweifel sehr unbeständiger Natur sind, modificirt. Durch Einwirkung von Chlor auf ein Gemenge von Chlorwasserstoff und Aldehyd erhält man eine ziemlich bedeutende Menge der oben erwähnten klebrigen Flüssigkeit. Bei einem Versuche mit 15 Grm. reinem Aldehyd, gemischt mit einigen Gramm Wasser und 10 Grm. mässig concentrirter Salzsäure, erhielt man in dem Recipienten 15 Grm. jenes klebrigen Productes, abgesehen von der Quantität, welche in dem flüssigen Gemenge gelöst blieb. In der beschriebenen Weise verläuft die Reaction nur, wenn man die erwähnten Vorsichtsmaassregeln anwendet. Lässt man sich im Gegentheile einerseits das Gemenge von Aldehyd und Salzsäure erhitzen und wendet andererseits einen grossen Ueberschuss des letzteren an, so ist es schwer, die Färbung des Gemenges und die Umwandelung einer grossen Menge von Aldehyd zu vermeiden. Zwar entfärbt sich das braune Gemisch unter dem Einflusse des Chlors, aber die klebrige Flüssigkeit, welche auch in diesem Falle übergeht, tritt in viel geringerer Menge auf und nimmt auch

[redacted]

unlösliche Producte mit, welche sich entweder sofort oder wenigstens bei der Destillation abscheiden. Diese erstarren bisweilen zu einer Krystallmasse. Zu gleicher Zeit treten gegen das Ende der Operation Krystalle auf, sei es in der Röhre, welche zu dem Recipienten führt, sei es in der sauren Flüssigkeit, welche der Einwirkung des Chlors unterworfen wurde, nach deren Abkühlung. Diese Krystalle sind *Crotonchloral* (Krämer und Pinner), welches bei 75⁰ schmilzt. Auch in der öligen Flüssigkeit kann man eine gewisse Menge von Crotonchloral nachweisen. Wenn man dieselbe der Destillation unterwirft, so geht sie innerhalb sehr weiter Temperaturgrenzen über und das Thermometer steigt bis über 200⁰. Destillirt man die zwischen 150 und 180⁰ übergegangene Fraction mit Schwefelsäure, so lässt sich eine gewisse Menge Crotonchloral von der Zusammensetzung und den Eigenschaften, welche Krämer und Pinner angegeben haben, abscheiden. Bei allen diesen Versuchen haben die Verff. die Entstehung unlöslicher Producte beobachtet, welche sich zuerst aus der Flüssigkeit in Form von öligen Körpern abscheiden und zuletzt in der sauren Lösung als eine gelbe harzige Masse zurückbleiben. Da durch die Einwirkung von Chlor auf Aldehyd Salzsäure entsteht, so entstand die Frage, ob der Zusatz von Salzsäure für die Bildung des Chlorals nothwendig sei, oder ob man nicht durch Zusatz von Wasser dasselbe Resultat erreichen könne. Einerseits könnte die gebildete Salzsäure die Rolle derjenigen, welche man hinzufügt, übernehmen. Andererseits begreift man, dass das Molekül des Aldehyds durch die Elemente des Wassers gesättigt wird. Aldehyd erhitzt sich beim Mischen mit Wasser, und diese Temperaturerhöhung [redacted]

mor hinzufügte, damit dieser die entstehende Salzsäure immer neutralisire. Die oben beschriebenen Versuche zeigen aber, dass die Gegenwart von Salzsäure die Bildung von Dichloraldehyd und Chloral nicht verhindert und dass man im Gegentheile versucht sein kann, ihr eine günstige Wirkung zuzuschreiben. Uebrigens beseitigt der Marmor, wenn er auch die Ansammlung einer grösseren Menge von Salzsäure verhindert, doch nicht die Gegenwart derselben, denn die Flüssigkeit bleibt während des ganzen Versuches sauer, sonst könnte sie den Marmor nicht angreifen. Nun genügt aber nach den Versuchen von Kekulé eine Spur von Salzsäure, um die Entstehung von Paraldehyd zu bewirken. In der That haben die Verf., als sie einen nach Pinner vorgenommenen Versuch in dem Moment, in welchem das Chlor die auf — 10° abgekühlte Flüssigkeit passirte, unterbrachen, an der Oberfläche der Flüssigkeit Krystalle von Paraldehyd nachweisen können, welche, sobald letztere die gewöhnliche Temperatur angenommen hatte, schmolzen. Die Verf. erwähnen noch, dass sie bei einer Wiederholung des Pinner'schen Versuches ebenfalls die Entstehung des erwähnten klebrigen Hydrates in dem vorgelegten Recipienten beobachtet haben. Bei einem Versuche hatte sich das Hydrat in dem Ballon selbst aus der Chlorcalciumlösung beim Abkühlen als eine Krystallmasse abgeschieden. Es konnte durch Decantation getrennt werden und lieferte, mit Schwefelsäure destillirt, ein Gemenge von Dichloraldehyd und Chloral, wie bei den früheren Versuchen.

Rob. Fairthorne[1]) macht Bemerkungen über das im amerikanischen Handel vorkommende Chloralhydrat. In Philadelphia kommt es in drei verschiedenen Zuständen vor. Das aus deutschen Fabriken stammende bildet verschieden grosse platte Massen. Eine zweite Form zeigt tafelförmige rhomboidale Krystalle. Das amerikanische Hydrat besteht meist aus kleinen nadelförmigen Krystallen. Wird ein wenig Chloralhydrat auf einem Objectträger durch Erwärmen geschmolzen, so erstarrt es krystallinisch und zeigt sich bei Vergrösserung theilweise aus rhombischen Tafeln und zum grösseren Theile aus nadelförmigen Krystallen bestehend, welche zu Büscheln glänzender Prismen vereinigt sind. Reines Chloralhydrat fängt beim Erhitzen in einem Esslöffel über der Spiritusflamme nicht Feuer (Rickher), wohl aber Alkoholat; ersteres verdunstet ohne Rückstand, die wässrige Lösung giebt mit Bleiessig einen Niederschlag. Das Chloralhydrat löst sich leicht in Alkohol, Aether, Terpentinöl, Benzol, Schwefelkohlenstoff und fetten Oelen. Werden gleiche Theile Campher und Chloralhydrat mit einander in einem Gefässe geschüttelt und hingestellt, so bildet sich eine klare Lösung. Durch Mischung von Chloralhydrat und Schwefelsäure wird erhebliche Temperaturerniedrigung bedingt. Sowohl in reinem Chloral als in seiner wässrigen Lösung wird Morphin reichlich aufgelöst; Chinin löst sich in beträchtlicher Menge (1 : 15) in concentrirter Chloralhydratlösung. Dasselbe gilt von Cinchonin, Strychnin, Veratrin, Aconitin und Atropin. Die genannte Chininlösung fluorescirt, jedoch minder stark als wässrige Chininsulphatlösung. Durch Mischen von Chloral-

1) Rob. Fairthorne, Jahrbuch f. Pharm. 1872, XXXVII, p. 100; Chem. Centralbl. 1872, p. 231.

hydrat und Glycerin bildet sich in wenigen Stunden eine krystallinisch Substanz. Chloralhydrat ist ein gutes Lösungsmittel für Campher und Carbol säure, der Geruch der letzteren wird dadurch sehr abgeschwächt und d Lösungsvermögen in Wasser sehr erhöht; bei Zusatz der letzteren Lösun zu Schwefelsäure bildet sich eine rosarothe feste Masse. Benzoësäure lös sich bei gelindem Erwärmen in Chloral, die abgekühlte Lösung bildet schön glänzende Krystalle. Wird Chloralhydrat zu einer conc. Lösung von Kalium dichromat gesetzt und erhitzt, so bildet sich nach Zusatz von Salpetersäure allmälig blaue Farbe; bei Zusatz von Ammoniakflüssigkeit in grösserem Ueberschusse geht die Farbe in Johannisbeerroth über. Chloroform in dieser Weise behandelt, giebt eine dunkle Orangefarbe, die sich bei Zusatz von Ammoniak nicht ändert. Kaustisches Natron zur Mischung von Chromsäure und Chloral gefügt, färbt dieselbe hellgrün, kaustisches Kali blau. Wird Alkohol mit einer Lösung von Kaliumdichromat und Salpetersäure erhitzt, so bildet sich nach Zusatz überschüssiger Natronlauge eine grüne Farbe, die rasch in Braun übergeht.

E. Hagemann[1]) (in Marburg) theilt die Ergebnisse seiner Untersuchungen über einige Abkömmlinge des Chlorals mit. Eben so auch V. Meyer und L. Dulk.[2])

Ueber Croton-Chloral haben A. Pinner[3]) u. A.[4]) Mittheilung gemacht.

Ueber das Chloralhydrat als Conservirungsmittel geben die neuesten Mittheilungen der chemischen Fabrik auf Actien in Berlin (vormals E. Schering) folgende Notiz: Die Ueberproduction des Chloralhydrates und dessen niedriger Preis werden für diesen interessanten Körper gewiss auch noch andere als medicinische Verwendungen auffinden lassen. Bemerkenswerth dürfte schon jetzt die Thatsche erscheinen, dass Chloralhydrat als ein die Fäulniss verhinderndes Mittel anzusehen ist. Wenn wir nicht irren, hat man kürzlich in England beobachtet, dass der Körper eines durch missbräuchlichen Genuss von Chloralhydrat vergifteten Menschen auffallend lange der Fäulniss widerstand. Das Chloralhydrat wirkt jedenfalls in der Weise antiseptisch, dass es unter Zersetzung in Chloroform und Ameisensäure durch die bei Beginn der Fäulniss stickstoffhaltiger Substanzen eintretende Alkalescenz diese neutralisirt, und dadurch, dass das hierbei frei werdende dampfförmige Chloroform den Luftsauerstoff absperrt und die Vibrionen tödtet. Jedenfalls wäre es angemessen, Versuche anzustellen, Fleisch, ebenso Eiweisslösungen (für die Kattundruckerei), Leimgallerte etc. im Grossen durch Chloralhydrat zu conserviren. Nach E. Jacobsen[5]) genügte $^1/_2$ Proc.

---

1) E. Hagemann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 151.

2) V. Meyer und L. Dulk, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 963; Chem. Centralbl. 1872 p. 83.

3) A. Pinner, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 205; Chem. Centralbl. 1872 p. 259.

4) Deutsche Industriez. 1872 p. 27; Chem. Centralbl. 1872 p. 55; Jahrbuch für Pharm. 1872 XXXVII p. 102.

5) E. Jacobsen, Industrieblätter 1872 Nr. 3; Dingl. Journ. CCIV p. 261; *Polyt. Centralbl.* 1872 p. 407.

Chloralhydrat, um eine concentrirte Lösung von getrocknetem Eieralbumin in Wasser (gleiche Theile) lange Zeit vor dem Faulen zu bewahren. Es wurde dazu das Chloralhydrat zuerst in Wasser gelöst, und dann das Albumin in dieser Auflösung durch Einweichung zur Lösung gebracht.

Aetherische Oele.

R. Baur[1]) (in Constantinopel) machte werthvolle Mittheilungen über Rosenöl. Bekanntlich bildet die Gefrierfähigkeit des Rosenöls ein handelsübliches Kriterium, allein insofern mit Unrecht, als nur das Eläopten den spec. Geruch besitzt, dagegen das die Erstarrungsfähigkeit bedingende Stearopten geruchlos ist. Andererseits jedoch hat die Gefriermethode doch wieder deshalb eine Art innerer Berechtigung, als dadurch die die Gefrierfähigkeit herabdrückende Mischung mit Geranium-Oel (vielleicht richtiger *Andropogon* oder *Limon* Gras-Oel) in gewisse Grenzen zurückgewiesen wird, so lange nämlich das fragliche Oel nicht mit einem anderweitigen Gefriermittel versetzt ist. Ein dem Rosenölcampher sich eng anschliessendes Präparat ist eben trotz vielfacher Nachforschung noch nicht gefunden, und die noch hier und da zu groben Verfälschungen benutzten Verbindungen, wie Wallrath, Paraffin, Stearin etc. lassen sich sehr leicht auffinden. Verfasser hat nun gefunden, dass sich das Eläopten des Rosenöles mit Leichtigkeit in Stearopten verwandeln lässt und dass es demnach keine Schwierigkeiten mehr haben wird, Rosenöl gewissermaassen aus sich selbst heraus auf höhere Gefriergrade und höheren Handels- nicht aber inneren Werth zu bringen, ohne gerade eine Fälschung zu begehen. Reines Rosenöl wurde in möglichst vollständiger Weise dadurch von allem Stearopten befreit, dass der durch allmälig gesteigerte Kältegrade auskrystallisirte Campher in der Centrifuge vom Eläopten getrennt, darauf das abgeschwungene flüssige Oel abermals und zwar stärker erkältet, wieder centrifugirt etc., wurde, bis sich schliesslich ein Eläopten abgeschieden hatte, welches bei — 15 ° C. keine Spur von Krystallisation mehr zeigte und in 75 p. c. Alkohol klar löslich war. Nun wurden einige Körner reines Zink mit starkem Alkohol abgewaschen, noch feucht in ein Schälchen gegeben und mit einer schwach sauren Lösung von concentrirter Salzsäure in Alkohol übergossen, und in diese Mischung sodann einige C.-C. stearoptenfreies Oel (so viel sich im Alkohol lösen kann) tropfenweise eingeführt. Hierauf überliess man das Ganze ein paar Tage in der Zimmertemperatur sich selbst. Schon nach kurzer Zeit hatte sich ein dichter, an der Oberfläche erstarrender Schaum entwickelt, welcher abgenommen und die Mischung wieder zur Fortsetzung der Reaction bei Seite gestellt wurde, u. s. f., bis durch Verbrauch aller in der Flüssigkeit befindlichen Salzsäure die Einwirkung beendigt und eine genügende Quantität des neuen Productes erhalten schien, um dessen Untersuchung vorzunehmen. Zu dem Zwecke gesammelt, wurde es mit 75 p. c.

---

1) R. Baur, Dingl. Journ. CCIV p. 253; Polyt. Centralbl. 1872 p. 895; Chem. Centralbl. 1872 p. 405.

Alkohol gewaschen, bis das Wasser keine Trübung mehr hervorrief, vor
sichtig geschmolzen und über Chlorcalcium getrocknet. Der erhaltene Körpe
bildete eine dem Rosenöl-Stearopten äusserlich ganz gleiche Masse in Betre
der Krystallisation, Lösungsverhältnisse, Flüssigkeit etc. Zu vollständige
Bestätigung der Identität wurde der Schmelzpunkt bestimmt, welcher bei +
33° lag, d. h. genau bei dem Grade, bei welchem auch das natürliche Rosen
öl-Stearopten schmilzt.

Weinsäure.

Im Anschluss an seine früheren Mittheilungen[1]) beschreibt K. M. Kurtz[2]
die Verarbeitung der Weinhefe[3]). Der Verbrauch von Weinsäur
in der Pharmacie, der Färberei und namentlich in der Fabrication der Kunst
weine steigert sich fortwährend, während die Produktion des Rohmateriale
des Rohweinsteines, eine eng begrenzte ist, und daher sein Preis von Jah
zu Jahr steigt. Mit Recht wurde deshalb in den sechziger Jahren von einer
Wiener Fabricanten auf die Weinhefe aufmerksam gemacht, als auf ein Roh
material, das eine ziemliche Quantität Weinsteinsäuresalze — Kali- und Kalk
salze — enthalte und das bisher, und in den meisten Gegenden heutige
Tags noch, kaum eine Verwendung finde, ja meist auf den Düngerhaufe
wandere. Es repräsentirt zwar die Weinhefe wegen ihres ziemlich bedeutende
Kali- und Phosphorsäuregehaltes einen ziemlichen Düngerwerth, namentlic
für Weinberge, allein es stehen jetzt viel concentrirtere künstliche Düng

[redacted]

Weinablassens kaufen Unterhändler die Hefe auf, pressen sie, wobei sogenannter Presswein erhalten wird, und liefern die Presskuchen feucht in die Fabrik oder trocknen dieselben, um sie zur Verarbeitung für den übrigen Theil des Jahres aufbewahren zu können, an der Luft. Der Presswein wird mit Spiritus und Glycerin hergerichtet und mit stark gefärbtem dalmatinischen Wein vermischt. Diese Pressweinindustrie hat aber auch einen zweiten versteckteren Grund. Hefe zahlt in den Städten Oesterreich-Ungarns kein Octroi, aber der Naturwein ein sehr hohes, und so kann es vorkommen, dass man den Naturwein zu dem einen Thor hineinführt, das Octroi bezahlt und zu dem andern Thor ebenso viel Kunstwein hinausführt, wofür man die Verzehrungssteuer wieder zurückerhält und die städtische Accise umgeht. — Die Presskuchen werden, wenn sie feucht in die Fabrik kommen, zuerst mit Dampf auf den Spiritus, den sie noch enthalten, abgetrieben. Der dabei erhaltene Spiritus zeichnet sich durch einen fürchterlichen Geruch und viel Fuselöl aus, welches aus capryl- und caprinsaurem Amyl besteht; aus demselben stellte Grimm[1]) das künstliche Rautenöl dar. Nach einer Rectification resultirt jedoch aus diesem Spiritus ein Sprit, der in jenen Gegenden zur Fabrikation feiner Liqueure sehr gesucht ist und sehr theuer bezahlt wird, weshalb man ihn natürlich nicht wenig mit dem viel billigeren Kartoffelsprit fälscht. — Hierauf werden die Presskuchen auf die darin enthaltene Weinsäure verarbeitet. Zu dem Zwecke werden sie aus der Blase (z. B. 50 bis 60 Ctr.) in einen Bottich (von ungefähr 100 Hectoliter Inhalt) umgefüllt, 50 bis 100 Pfd. rohe Salzsäure aufgegossen, der Bottich mit Wasser aufgefüllt und unter Umrühren mit Dampf auf etwa 75 ^{0} C. erwärmt. Hierauf lässt man absitzen, was nach 2 bis 3 Stunden eingetreten ist, und hebt die klare Flüssigkeit mittelst eines Hebers in einen zweiten Bottich ab, in welchem unter Umrühren mit Kreide neutralisirt wird, wodurch die Weinsäure als weinsaurer Kalk ausfällt. Sodann lässt man die Flüssigkeit in einen zweiten Bottich ab, in welchem sie sich abkühlt und den weinsauren Kalk absetzt, welcher nach 3 maligem Waschen rein genug ist, um sofort weiter verarbeitet oder zum Verschicken in passenden Localitäten rasch getrocknet zu werden. Der in dem ersten Bottich restirende Absatz wird mittelst Filter- oder hydraulischer Pressen, wie solche in den Zuckerfabriken in Verwendung sind oder waren, abgepresst, und die ablaufende Flüssigkeit wie oben mit Kreide etc. behandelt. Die Verarbeitung der Weinhefe auf weinsauren Kalk kann, wie es in der That hier und da in Oesterreich-Ungarn der Fall ist, von jedem Branntweinbrenner oder Weinhändler ohne grosse chemische Kenntnisse als Nebengeschäft betrieben werden, und Weinsteinsäurefabriken kaufen den weinsauren Kalk sehr gern. Für die grossen Fabriken wird, da es nicht das ganze Jahr frische Hefen gibt, viele Hefe gepresst und in faustgrossen Stücken getrocknet. In diesem Fall wird die Hefe vor ihrer Verarbeitung zu einem groben Pulver gemahlen, was keine Schwierigkeit hat, und ein Bottich von 100 Hectoliter Inhalt mit 30 Ctr. des Mehles beschickt. Der übrige Gang der Fabrication ist der nämliche, wie oben. Viel Hefe wird auch fabrikmässig in weinstein-

1) Jahresbericht 1871 p. 266 und 631.

krustenähnliche Stücke gepresst, mit Weinsteinpulver bestreut und getrocknet, in welcher Form sie dann im ausgedehntesten Maass zum Fälschen des Rohweinsteines verwendet wird. — Die Verarbeitung des weinsauren Kalks auf Weinsäure ist bekannt. Sie erfordert eine grössere Menge kleinerer Kästen zum Eindampfen, Filtriren und Krystallisiren. Man zersetzt den weinsauren Kalk mit englischer Schwefelsäure im Ueberschuss, filtrirt den Gyps ab, dampft die Lauge auf 40 ° B. ein und lässt krystallisiren. Man lässt die Temperatur nie über 70 bis 80 ° C. steigen, um die kohlende Wirkung der Schwefelsäure zu verhindern. Die Krystalle werden zur Entfernung der Schwefelsäure in einer kupfernen Centrifuge geschleudert, wieder aufgelöst, heiss bei 27° B. mit Spodium entfärbt, filtrirt, auf 40° B. wieder eingedampft und krystallisiren gelassen. Die Lauge darf nicht vollständig von Schwefelsäure frei sein, da zum Gelingen schöner Krystallisationen die Anwesenheit einer kleinen Menge Mineralsäure nothwendig ist. Die Krystalle werden wieder geschleudert, bei gelinder Wärme getrocknet, und sind sodann fertig für den Handel.

Opium und Opiumalkaloïde.[1])

J. Jobst[2]) hat unter Beleuchtung der bestehenden Preisverhältnisse wiederholt auf die Opium-Gewinnung in Deutschland hingewiesen. Wenn nun auch zugegeben werden muss, dass der Sommer 1871 der Mohnpflanze überhaupt, und der Opium-Kultur insbesondere, ungünstig sich gestaltete, in-

[redacted]

iemlich im Werthe gesunken war. Leider ist auch von Präparaten zu be-
chten, welche dem Verf. von zwei Seiten Württemberg's zukamen, und deren
ussehen schon im höchsten Grade verdächtig erschien. Solches Opium war
ebrig und zeigte einen ganz fremdartigen, an Süssholzsaft erinnernden
eruch; es schien überhaupt durch wässerigen Auszug aus der Mohnpflanze
d nachheriges Eindampfen zu Extract-Consistenz dargestellt zu sein. Die
ıalyse ergab nur eine Spur Alkaloid, vermuthlich weil die Anfangs im Ex-
ıkte enthaltenen Alkaloide durch das Eindampfen grösstentheils zersetzt
ırden waren. Von solcher Waare wären natürlich enorme Mengen leicht
gewinnen, es kann jedoch vor Bereitung eines so werthlosen Produktes,
s gar kein Opium ist, und welches nicht einmal die Brennmaterialkosten
fbringt, nicht genug gewarnt werden.

Auf einer Reise, welche Verfasser im Winter 1870—71 nach den Haupt-
ıpelplätzen der klein-asiatischen Opium-Production unternahm, konnte er
ch überzeugen, dass die Mohnpflanze jener Gegenden im Klima kaum etwas
r der deutschen voraus hat; so ist es z. B. dort für eine günstige Opium-
nte unerlässliche Bedingung, dass die Mohnfelder während einiger Monate
it Schnee bedeckt liegen. In der Handhabung der Opium-Gewinnung sind
e Türken den deutschen Arbeitern ebenso wenig überlegen, wofür die ana-
lischen Opium-Ritzer, wie Verfasser solche auf dem landwirthschaftlichen
ste in Canstatt ausgestellt hatte, beredtes Zeugniss ablegen. Dagegen
ldet der billige Arbeitslohn den Hauptvortheil, welchen die kleinasiatische
pium-Production vor der deutschen voraus hat, soferne nicht die in Klein-
ien angebaute Mohn-Varietät eine grössere Ausbeute an Opium oder Mohn-
men liefert, worüber Verfasser sich zunächst Gewissheit verschaffen musste.
ıch den vorhandenen, sehr spärlichen, auch unzuverlässigen Angaben scheint
r Opium- und Samen-Ausbeute ein grosser Unterschied gegen des Verfasser's
f Grund seiner Erfahrungen angestellte und 1869 veröffentlichte Calculation
cht zu bestehen, was sich dadurch erklären lässt, dass die nicht gedüngten
d daher mehr und mehr ausgesogenen anatolischen Felder an Produktions-
aft verloren haben.

Mit vieler Mühe gelang es dem Verfasser, eine gewisse Menge keim-
higen Mohnsamens aus demjenigen Districte Kleinasiens zu verschaffen,
elcher das geschätzteste „Boghaditsch-Opium" liefert. Er überliess davon
n grösseren Theil an die württembergische Centralstelle für Landwirthschaft,
elche denselben an verschiedene Grundbesitzer des Landes vertheilte. Die
f seinen Versuchsfeldern erzielten Resultate sind folgende: Die orientalische
lanze zeigte eine hellere Farbe als unser inländischer Mohn, und kam mit
ınkelvioletter Blume zum Blühen, sie trieb auffallend wenig Blätter und er-
ichte nur eine Höhe von ungefähr 2 Fuss. Die Kapseln waren eher klein,
doch wohlgefüllt mit einem äusserst feinkörnigen, bläulichen Samen.
ortheilhaft erscheint hiebei einmal, dass die Pflanzen niedrig bleiben, mithin
ırch Sturm weniger leicht beschädigt werden, und zweitens, dass der
ientalische Mohn um einige Wochen schneller reift. Was die Samen-Aus-
ıute betrifft, so war solche nach des Verfassers Beobachtung kaum grösser,
s bei der einheimischen Pflanze, doch bleibt abzuwarten, ob der 1872 in

Württemberg gewonnene türkische Mohnsamen nicht im nächsten Jahre üppigere Ausbeute liefert.

Von Opium ergab der orientalische Mohn eher weniger, als die einheimische Pflanze; im Morphin-Gehalt sind jedoch beide Sorten annähernd gleich, indem des Verfassers Analyse

für Nr. I. Opium aus orientalischem Mohn gewonnen, 12,6 Proc.,
für Nr. II. einheimisches Opium, 12,8 Proc. Morphin

ergab. Von Codeïn lieferte Nr. I. 0,12 Proc.,
Nr. II. 0,09 „

während das original türkische Opium gewöhnlich 0,2 bis 0,3 Proc. dieses Alkaloides enthält.

Zum Schlusse giebt der Verfasser noch einige Mittheilungen aus der neuesten Literatur über Opium. Nach eingegangegen Berichten macht die Opiumkultur in Nordamerika bedeutende Fortschritte, was bei den in diesem Lande bestehenden hohen Arbeitslöhnen sehr zu verwundern wäre, wenn nicht das dort erzeugte Product einen Schutzzoll von 1 Dollar Gold pro amerik. Pfund, = beinahe 3 fl. pro Zollpfund für sich hätte. In dem Jahresberichte der Breslauer Handelskammer pro 1870 heisst es: „In einigen Gegenden Schlesiens, bei Saarau und Bohrau, werden Mohnpflanzen kultivirt, deren Opium einen Gehalt von 13 — 14 Proc. Morphin ergab, also 3 — 4 Proc. mehr als das orientalische. Der Gebrauch des deutschen Opiums ist indessen ausschliesslich auf die Darstellung der Morphinsalze beschränkt; in den Apotheken darf es, da die *Pharmacopoea Borussica* ganz ausdrücklich türkisches [redacted]

ewinnung und deren Verbreitung ungemein wichtig, doch haben des Verf's. eobachtungen eine Bestätigung derselben bislang nicht geliefert.

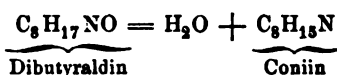
G. Merk[1]) verbreitet sich ebenfalls über die Opiumcultur in eutschland. Die Frage, ob es möglich sei, Opium in Europa und speciell Deutschland zu cultiviren und uns im Bezug dieser werthvollen Drogue vom rient unabhängig zu machen, wurde in neuerer Zeit wiederholt angeregt, nd haben auch Versuche, welche in Württemberg in dieser Richtung anestellt wurden, wo bekanntlich der Mohn der Samengewinnung halber in rossen Mengen angebaut wird, ganz erfreuliche Resultate geliefert, namentlich Bezug auf die Qualität des gewonnenen Opiums, welches seinem Morphiumehalte nach dem besten türkischen an die Seite gestellt werden kann. Dass ie europäischen klimatischen und Bodenverhältnisse der Erzielung eines orphiumreichen Opiums kein Hinderniss darbieten, ist schon ausserdem durch iele Versuche in Deutschland und Frankreich dargethan worden, und Verf. elbst gewann im Jahre 1848 in der Gegend von Darmstadt ein Opium von ahezu 16 Proc. Morphiumgehalt. Es fragt sich nur, ob es immer gelingen öchte, ein gleich gutes Product zu erhalten, und zwar in solcher Menge, ass die Kosten des Sammels gedeckt würden. So viel bekannt, sind die in rankreich durch Aubergier in grösserem Maassstabe angestellten Culturersuche aus Mangel an Rentabilität eingestellt worden; wenigstens hat Verf. ie gehört, dass französisches Opium in den Handel gekommen. Auch seine eiteren Erfahrungen waren nicht der Art, ihm die Opiumcultur in Europa ebensfähig erscheinen zu lassen. Denn als er, aufgemuntert durch die oben ngeführten Versuche, einige Jahre später ca. $^1/_2$ Morgen mit Mohn bepflanzte nd das Opium sammeln liess, erhielt er wohl $2^1/_2$ Pfund eines gut aussehenden, kräftig riechenden Products, aber von so geringem Morphiumgehalte (kaum 2 Proc.), dass es für den Apothekergebrauch und für Fabricationszwecke beinahe werthlos war. An Arbeitslohn für das Ritzen der Kapseln und Sammeln des Opiums, welches durch 3 — 4 Kinder besorgt wurde, wurden fl. 13 ausgegeben, eine Summe, die bei den gestiegenen Arbeitspreisen jetzt viel bedeutender sein würde. Opium, welches Verfasser vor 2 Jahren an der Bergstrasse zog, enthielt zwar etwas mehr Morphium (7 Proc.), aber immerhin noch nicht genug, um als Ersatz für das türkische verwendet werden zu können. Nach solchen Erfahrungen musste sich dem Verfasser die Ueberzeugung aufdringen, dass wenigstens die Darmstädter Gegend nicht geeignet erscheine, um auf regelmässige Ernten rechnen zu können. Wie sehr die Qualität des Opiums von den Bodenverhältnissen abhängig ist, scheint auch daraus hervorzugehen, dass das in Aegypten gezogene, dem doch günstige klimatische Bedingungen zur Seite stehen, nie den Gehalt des türkischen Products erreicht. Dem Verfasser wenigstens ist nie ein in Aegypten gewonnenes Opium unter die Hände gekommen, dass auch bei äusserlich bester Beschaffenheit (die also eine absichtliche Verfälschung ausschloss) einen höheren Morphiumgehalt wie 7 — 8 Proc. ergeben hätte.

---

1) G. Merck, Jahrbuch f. Pharm. 1872 XXXVIII p. 65.

Coniin.

H. Schiff[1]) (in Florenz) stellte das Coniin auf synthetischem Wege dar, indem er eines der Producte der Einwirkung von Ammoniak auf Butyraldehyd, das Dibutyraldin $C_8H_{17}NO$ der Destillation unterwarf:

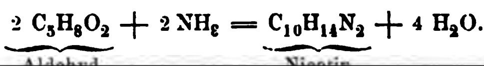


$$\underbrace{C_8H_{17}NO}_{\text{Dibutyraldin}} = H_2O + \underbrace{C_8H_{15}N}_{\text{Coniin}}$$

Der Siedepunkt 168 — 170 ⁰ ist derjenige des natürlichen Coniins; das spec. Gewicht = 0,893 — 0,899 bei 15 ⁰. Die künstliche Base hat kein Rotationsvermögen, wodurch sich das synthetische Coniin (für welche der Verfasser inzwischen den Namen Para-Coniin vorschlägt) von dem natürlichen unterscheidet. Das künstliche Coniin zeigte sich als ein energisch wirkendes Gift, mit den characteristischen Wirkungen des Coniins.

Nicotin.

H. Weidl[2]) glaubt, dass das Nicotin aus dem Aldehyd der Pyroweinsäure in ähnlicher Weise darstellbar sein werde, wie das Aldehydin (mit Collidin isomer) aus dem Aldehyd der Crotonsäure dargestellt wurde:



$$2\ C_5H_8O_2 + 2\ NH_3 = C_{10}H_{14}N_2 + 4\ H_2O.$$

[redacted]

aufgelegter Glimmerplatte, so färbt die Masse sich zuerst rosenroth, dann purpurroth, und die Glimmerplatte bedeckt sich mit einer feinen Schicht glänzender Nadeln, welche nichts Anderes (!) als Benzoesäure sind; über der Salzkruste findet sich ein zartes, wolliges Sublimat, welches aus Salmiak und schwefelsaurem Ammoniak besteht. Löst man hierauf den Rückstand in Wasser und filtrirt, so erhält man eine farblose Lösung von schwefelsaurem Ammoniak, und auf dem Filter bleibt ein braunrother Anilinfarbstoff zurück. Vielleicht können Fabriken, welche Theerwasser verarbeiten, aus dieser Beobachtung einigen Nutzen ziehen."

Glycerin.

Hasse[1]) (in Dresden) bespricht die Reinigung von Glycerin (aus Gasuhren). Das Glycerin, welches jetzt in vielen Städten als ständiges Füllungsmaterial der Gasuhren benutzt wird, muss behufs Erneuerung nach längerer oder kürzerer Benutzungszeit aus den Gasuhren wieder entfernt werden, indem dasselbe nach und nach nicht nur durch Ammoniak, Theer, Säuren etc. verunreinigt wird und hierdurch auf das Metall der Uhren und auch auf das durchstreichende Gas schädlich einwirkt, sondern auch durch die im Gas befindliche und sich in den Uhren absetzende Feuchtigkeit geschwächt wird und dann seinen Zweck, das Einfrieren der Gasuhren zu verhindern, nicht mehr genügend erfüllt. In Dresden sind sämmtliche Gasuhren mit Glycerin gefüllt, welches der Verfasser von vier zu vier Jahren erneuern lässt. Das mit 18° B. zur Verwendung gelangte Glycerin ist in dieser Zeit gewöhnlich bis auf 13° B. zurückgegangen. Das zur Abfüllung gelangende Material beträgt jährlich ca. 300 C. und der einzige Fabrikant, welcher sich mit der Reinigung des Glycerins abgeben wollte, Schering in Berlin, verlangte pro Centner 2 Thlr.; Fracht nach und von Berlin und sonstige Unkosten hinzugerechnet, betrug der Aufwand pro Centner demnach gegen 3 Thlr. Darauf, diese Ausgabe zu umgehen, war das Bestreben des Verfassers gerichtet, und es gelang ihm denn auch, folgendes einfache Verfahren zur Reinigung des Glycerins zu finden. Der Verfasser hat hierzu zunächst einen alten, kleinen, etwa 3 C. Glycerin haltenden cylindrischen Kessel genommen, denselben eingemauert, und ein gewöhnliches 6 zölliges Feuerrohr als Schornstein benutzt. Der Kessel wird mit dem Glycerin etwa zu $^5/_6$ gefüllt, dasselbe langsam angewärmt und einige Stunden auf etwa 50 bis 60° C. gehalten, sodann aber bis auf 120 bis 130° C. erhitzt und auf diesem Hitzegrade so lange erhalten, bis die mittelst eines kleinen, auf dem Kessel angebrachten Hahnes ausströmenden Dämpfe weder Ammoniak noch Säure mehr nachweisen; rothes und blaues Lakmuspapier genügen zur Probe. Nunmehr wird die Temperatur wieder langsam erniedrigt, und die Flüssigkeit durch ein am Boden des Kessels angebrachtes Rohr abgelassen. Die Procedur dauert gewöhnlich

1) Hasse, Journ. für Gasbeleuchtung 1872 p. 389; Polyt. Centralbl. 1872 p. 1091; Jahrbuch f. Pharm. 1872 XXXVIII p. 111; Chemic. News 1872 Nr. 666 p. 107.

12 bis 16 Stunden. Die durch die Erhitzung sich bildenden Dämpfe leit man durch ein auf dem Kessel angebrachtes Rohr in den Schornstein. Nu mehr muss das Glycerin von den anhaftenden schmierigen Bestandtheilen ge reinigt werden. Der Verfasser benutzt dazu mit Thierkohle gefüllte Filt apparate. Diese sind aus Zinkblech gearbeitet und haben eine cylindris Form. Am Boden ist ein auf einem Holzrähmchen befestigtes Drahtsi eingelegt, auf welches die Thierkohle etwa 60 bis 70 Millem. hoch aufgebr wird. Das Korn dieser Kohle muss ausprobirt werden; es darf weder zu noch zu grob sein, damit das Glycerin weder zu geschwind noch gar zu lang durchtropft. Man kann sich dies leicht ausprobiren, indem man je Bedarf eine feinere oder gröbere Sorte darunter mischt. Die Filtrircyli hängen in hölzernen Böcken, und das Glycerin wird in untergestellten G fässen aufgefangen. Die Thierkohle muss lose und etwas angefeuchtet in Filter eingebracht werden, und man lässt dann zunächst so lange rei Wasser durchgehen, bis dieses von den feineren Kohletheilen nicht mehr ge färbt wird; dann erst wird das auf etwa 22 bis 24 ⁰ B. verdünnte Glyceri vorsichtig aufgegossen. Will man das Glycerin ganz weiss haben, so läs man es zwei Mal, aber stets durch frische Filter gehen. Sodann verdün man das Glycerin am besten mit destillirtem Wasser bis auf den gewünscht Grad, in Dresden auf 18 ⁰ B. Wenn die Kohle im Filter nicht mehr ordentl wirkt, so muss sie heraus genommen und in heissem Wasser gut ausgewasch werden; wenn sie jedoch nach längerem Gebrauche unwirksam wird, so k man sie wiederbeleben, indem man sie in nicht dicht verschlossenen eisern Töpfen schwach glüht. Das ganze Verfahren der Filtration ist so einfa dass in der Dresdener Gasanstalt ein Arbeiter nur täglich zwei Stunden b schäftigt war, um täglich 3 bis 4 Z. zu reinigen. Die Gesammtkosten p Centner gereinigten Glycerins stellten sich auf etwa 12 Silbergroschen.

Abel[1]) liess sich (in England) ein Patent auf ein Verfahren d Reinigung des Glycerins geben, welches einfach auf Krystallisati hinausläuft. Die Krystallisation findet schon bei 6 ⁰ statt.

C. Friedel und R. Sylva[2]) haben Glycerin auf synthetisch Wege dargestellt und zwar aus dem Propylenchlorür, indem sie dasselbe m vielem Wasser auf 170 ⁰ erhitzten, die entstandene Salzsäure durch kohle saures Silber neutralisirten und die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit i Wasserbade abdampften. Das Propylenchlorür kann man seinerseits erhalte ohne dass man von dem Glycerin auszugehen braucht.

Seife.

G. Schnitzer[3]) stellte Versuche an über die Verwendung vo Wasserglas in der Seifenfabrikation. Von älteren Versuch

1) Abel, Bullet. de la soc. chim. 1872 Oct. — Dec. p. 390.

2) C. Friedel und R. Sylva, Compt. rend. LXXIV p. 805; Chem. Centrall 1872 p. 267.

3) G. Schnitzer, Dingl. Journ. CCIII p. 129 und 247; Polyt. Central *1872 p. 380;* Chem. Centralbl. 1872 p. 236; Deutsche Industriez. 1872 p. 7 *Monit. scientif.* 1872 Nr. 364 p. 350.

das Wasserglas für Talg- und Olivenölseifen zu verwenden,[1]) ist die Seifenfabrication bald wieder abgekommen, da sich zeigte, dass die genannten Fettseifen an sich schon wegen ihrer grössern Härte zur Vermischung mit Wasserglas wenig geeignet sind und überdies bei stärkerm Zusatz von Wasserglas gern die Erscheinung des Aussalzens auftritt. Dagegen haben speciell die Palmöl- und Cocosnussölseifen bei Vermischung mit Wasserglas günstige Resultate ergeben, indem dieser Zusatz denselben ausser der Erhöhung der Alkalität besonders eine grössere Härte und Dauerhaftigkeit verleiht. Es ist deshalb vorzugsweise die Toiletteseifen-Fabrication, welche den ausgedehntesten Gebrauch von Wasserglaszusatz hauptsächlich für die billigen und beliebten weissen, gefärbten und marmorirten Parfümerieseifen macht. Die Untersuchung von zwei im Handel vorkommenden Sorten, Wiener Fabricat, ergab, wie Verfasser mittheilt, die nachstehenden Resultate:

	Toiletteseife, roth marmorirt	Parfümirte rothe Seife
Natron	12 Proc	12,5 Proc.
Kieselerde	10 ,,	8,5 ,,
Wasser	30 ,,	33,0 ,,
Fettsäure	48 ,,	46,0 ,,

Diese Seifen sind auf dem Wege der sogenannten kalten Verseifung dargestellt. Das Palmfett wird bis zur Schmelztemperatur (41 bis 44° C.) erhitzt, sodann Natronlauge von 38° B. eingerührt, bis das Ganze einen gleichartigen Teig bildet, und endlich die Wasserglaslösung in einer Concentration von 36 B. zugemischt. Soll die Seife gefärbt werden, so werden vor dem Ausfüllen in Formen noch einige Tropfen Farblösung, meist Anilinfarben in Glycerin gelöst, mit dem Seifenbrei gründlich vermengt. Bei Anwendung von Fuchsin oder Roseïn ist zu berücksichtigen, dass die Temperatur der Seifenmasse keine zu hohe sei, da bei einer höhern als der Schmelztemperatur des Fettes die Farbennüance schon etwas alterirt wird. Gewöhnlich geht bei dem Eintragen der Natronlauge, welche nicht besonders erwärmt werden darf, in das geschmolzene Fett die Temperatur von 46° auf etwa 30° C. zurück und erniedrigt sich durch Hinzufügung des Wasserglases noch mehr. Die Anilinfarben zeigen bei dieser Verwendung die Eigenthümlichkeit, dass, wenn z. B. in die Seifenmasse einige Tropfen Fuchsinlösung bis zu schwach rosenrother Färbung unter Umrühren eingeträufelt sind, beim Erkalten der Masse die Farbe abbleicht, ja die Färbung fast ganz verschwindet und erst nach einigen Tagen oder noch längerem Lagern wieder lebhaft hervortritt. Der Versuch kann im Kleinen leicht unter Anwendung folgender Verhältnisse gemacht werden. Man erwärmt 180 Gramm Palmfett in einer Porcellanschale auf 41° C., erhält auf dieser Temperatur, bis alles Fett geschmolzen ist und rührt nun 100 Gramm Natronlauge von 38° B. dazu, bis die Mischung als homogener Teig erscheint. Dann giebt man unter fortwährendem Umrühren 140 Gramm Natronwasserglas von 36° B. und wenn auch dieses Gemisch

---

1) Vergl. die Versuche von W. Gossage und von Alex. Müller, Jahresbericht 1855 p. 81.

gleichartig geworden, die Paar Tropfen Farbflüssigkeit, je nach der gewünsc Nüance, hinzu. Bei Anwendung von Fuchsin erscheint dann nach den starren die Masse fast weiss, färbt sich aber nach mehrtägigem Stehen an Luft wieder intensiv roth.

Ueber eine ähnliche Art der Verwendung von Wasserglas für die Se fabrication wurde 1863 von Fr. Storer[1]) als Folge der Harzpreissteige im amerikanischen Krieg berichtet, wo das Wasserglas als Surrogat fü Harz bei Darstellung geringerer Seifensorten in Verbrauch kam. I wurde auch darauf hingewiesen, dass es für den Fabrikanten von gr Wichtigkeit ist, eine zur Vereinigung mit der Seife sich eignende Qu Wasserglas zur Verfügung zu haben. Es zeigt sich nämlich, dass die mischung eine um so innigere und dauerhaftere bleibt, je kieselsäurere das angewendete Wasserglas ist. Um nun festzustellen, wie bei der Fabric von Natronwasserglas ein möglichst kieselsäurereiches Product zu erzielen ohne zugleich die Löslichkeit des Wasserglases in kochendem Wasser zu mindern, hat der Verfasser eine Reihe von Schmelzversuchen gemacht, d Resultate folgende sind.

Das Natronwasserglas kann entweder direct, wie bei Versuch 1, Glaubersalz dargestellt werden, oder kürzer und einfacher mittelst Soda, bei Versuch 2 bis 6. Bei Darstellung aus Glaubersalz bleiben die Schm oft ziemlich Schwefelnatrium-haltig, weshalb, um reineres Wasserglas zu halten, die Verwendung möglichst hochgrädiger Sada als das Vortheilhaf erscheint. Die nachstehend aufgeführten Versuche wurden mit der glei Sorte möglichst eisenfreien und ganz kalkfreien Sandes und verschiedengräd

[redacted]

Das Product von Versuch Nr. 1 war ziemlich schwer löslich, während Nr. 2 bis 6, mit gleichen Quantitäten Wasser gekocht, nach gleicher Zeitdauer Laugen von sehr ähnlicher Concentration gaben. Das günstigste Verhältniss zeigte die Probe Nr. 3. Es dürfte sich daher die angegebene Mischung für Darstellung von Natronwasserglas im Grossen besonders empfehlen. Selten wird eine Qualität erzielt, welche vollkommen in Wasser löslich wäre. Es bleibt meist nach längerm Kochen mit Wasser noch ein pulveriger zum Theil schlammiger Rückstand. Wird dieser für sich mit verdünnter Natronlauge längere Zeit gekocht, so kann ebenfalls eine concentrirte Wasserglaslösung erhalten werden, die aber von eigenthümlicher Zusammensetzung ist (die Analyse ergab ein Verhältniss von Natron zu Kieselsäure wie 1 : 1). Der Unterschied in der Löslichkeit der Wasserglasschmelzen veranlasst sehr verschiedene Resultate der Laugenausbeute. So gab eine Probe schwerlöslichen Wasserglases auf 100 Gewichtstheile verwendete Soda 277 Theile Schmelze und da 100 Thle. dieser Schmelze wieder 166 Gewichtstheile Lösung von 36 ° B. gaben, so resultirten aus 100 Thln. Soda 459 Thle. Wasserglas von 36 ° B., während eine leichtlösliche Probe auf 100 Thle. Soda zwar nur 200 Thle. Schmelze, letztere aber aus 100 Thln. 260 Thle. Lösung von 36 ° B. gab, folglich aus 100 Thle. Soda 520 Gewichtsthln Wasserglas von 36 ° B. Auf alle diese Verhältnisse wird der Seifenfabrikant, welcher Wasserglas in grösserm Massstab verwendet, seine Aufmerksamkeit zu richten haben, ob er nun das Wasserglas selbst darstellt oder von Anderen bezieht.

Unter der Bezeichnung Wasserglascomposition, auch unpassend fettfreie Seife, wird in neuerer Zeit von den vereinigten rheinischen Wasserglasfabriken eine schmierige weisse Masse, welche einen schwachen Geruch nach bittern Mandeln besitzt, in den Handel gebracht und als vorzügliches Waschmittel empfohlen. Dieses Präparat hat W. von Schelhass[1]) Assistent an der Industrieschule in München, auf seine Zusammensetzung untersucht und dabei folgendes Resultat erhalten:

Fette Säuren . . .	12,00
Kieselsäure . . .	18,07
Natron	7,12
Glycerin	2,84
Wasser	59,95
	99,98

Die Wasserglascomposition ist demnach eine Oelseife, wahrscheinlich Cocosnussölseife, versetzt mit einer sehr concentrirten Wasserglaslösung und Glycerin, parfümirt durch Bittermandelöl oder wahrscheinlicher Nitrobenzol; ähnliche Gemenge werden in England und in den Vereinigten Staaten schon seit längerer Zeit in grossen Quantitäten gebraucht. — Bekanntlich beruht die Wirksamkeit der gewöhnlichen Seife auf ihrer Zersetzbarkeit durch viel Wasser, indem das neutrale fettsaure Alkali in saures fettsaures Alkali und freies Alkali zerlegt wird. Das frei werdende verdünnte Alkali bewirkt haupt-

1) W. von Schelhass, Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1872 p. 147; Deutsche Industriez. 1872 p. 325.

sächlich die Reinigung der Wäsche, indem das Alkali lösend auf Fett und Schmutz einwirkt, während das ausgeschiedene saure fettsaure Alkali nur als Vehikel für die auf der Wäsche befindlichen Schmutztheile dient. Bekanntlich wird aber ein grosser Theil von Seife bei kalkhaltigem Wasser zersetzt, indem die kohlensauren und schwefelsauren Salze des Kalkes und der Magnesia mit den Fettsäuren der Seife unlösliche Verbindungen eingehen. Es ist demnach der Zusatz von Wasserglas zur Seife insofern von grossem Vortheil, weil dadurch ein grosser Theil von Fett, dessen Wirkung nur secundärer Art ist, durch das billige Wasserglas ersetzt wird, welches in der Auflösung nebst Seife bei kalkhaltigen Wässern, sogenannten harten Wässern, eine so grosse Abscheidung unlöslicher Kalkseife vermeidet, die sich als schmierige, bald gelb werdende Masse in den Geweben festsetzt und wieder nur durch die verderbliche mechanische Einwirkung von der Faser entfernt werden kann. So schlägt sich bei dieser Seife von geringerm Fettgehalt bei harten Wässern nur ein kleiner Theil von fettsaurem Kalk nebst kieselsaurem Kalk und freier Kieselsäure nieder, welcher der Wäsche nicht schädlich ist und leicht durch Abspülen entfernt werden kann. Durch diese Abscheidung von freier Kieselsäure und kieselsaurem Kalk wird neben einer Ersparniss an Seife oder Soda, welche für das Weichmachen des Wassers verwendet wird, die Wirksamkeit der Seife noch erhöht, da das Wasserglas durch seinen Alkaligehalt neben dem freigewordenen Alkali lösend auf Fette und Schmutz einwirkt. Es wurde zwar bisher schon versucht, Wasserglas allein als Ersatzmittel für Seife zum Reinigen von Wäsche anzuwenden, aber man ist immer wieder davon abgekommen. Das Wasserglas reinigt zwar gleich der Seife vermöge seines

[redacted]

H. Vohl[1]) theilt seine Erfahrungen und die Ergebnisse seiner Untersuchungen über die Verfälschungen der Schmierseifen mit. Die weichen oder Schmierseifen sind Kaliseifen, welche man aus an Stearinsäure oder Palmitinsäure armen Samen- und Thierfetten bereitet. Auch das bei der Stearinfabrication abfallende, mehr oder minder stearinsäurehaltige Oleïn benutzt man vielfach zur Darstellung derselben. Die Wahl der zur Bereitung der Schmierseife zu verwendenden Fettsubstanz hängt fast lediglich vom Marktpreis derselben ab, obgleich auch die Jahreszeit in einer Hinsicht dem Fabricanten die Wahl normirt. Der Fabricant macht nämlich bei der Verwendung der Samenöle einen Unterschied und theilt die Oele in warme oder weiche und in harte oder kalte ein. Erstere, die warmen oder weichen Oele, wozu das Lein-, Leindotter- und Hanföl gehören, bilden eine Seife, welche bei der Winterkälte keine oder nur wenig krystallinische, die Seife trübe machende stearin- oder palmitinsäurehaltige Verbindungen ausscheidet, wogegen die kalten oder harten Oele die entgegengesetzte Eigenschaft besitzen. Zu den letzteren Samen- oder Thierölen gehören das Kohlsaat- und Rübsamenöl und Thran, welche deshalb vorzüglich im Sommer ihre Verwendung finden. Aus demselben Grunde wird auch das Oleïn der Stearinfabriken vorzugsweise im Sommer angewendet. Schon die Art und Weise der Darstellung der Schmierseifen giebt sofort zu erkennen, dass sie anders wie die Natronseifen zusammengesetzt sind, weil bei letzteren häufig durch das Aussalzen, resp. Abscheiden der Unterlauge das Glycerin aus der Seife abgeschieden wird, was niemals bei Kali- und Schmierseifen stattfindet; es sind daher dieselben glycerinhaltig, wenn sie direct aus Pflanzen- oder Thierfetten dargestellt wurden. Selbstverständlich enthalten die aus Oleïn, resp. Oleïnsäure dargestellten Schmierseifen kein Glycerin. Es unterliegt nach dem Verfasser, keinem Zweifel, dass der Glyceringehalt den Schmierseifen Eigenschaften ertheilt, welche einen gewissen Einfluss bei der Anwendung derselben, z. B. beim Walken der Tücher, ausüben und welche den aus Fettsäuren direct dargestellten Seifen abgehen. Die glycerinhaltigen Seifen sind stets schärfer und fettärmer als die Oleïnseifen. Aus diesem Grunde mag wohl die Ansicht vieler Tuchfabrikanten gerechtfertigt sein, dass die aus Pflanzen- und Thierfetten direct bereiteten Seifen beim Walken der Tücher einen minder günstigen Effect hervorbringen als diejenigen, welche aus Oleïn bereitet wurden. Dieser Glyceringehalt bedingt, wie schon angegeben, den geringern Fettgehalt der aus Pflanzen- und Thierfetten direct bereiteten Schmierseifen den ausgesalzenen Seifen und Oleïnseifen gegenüber.

Der Gebrauch der Schmierseifen zu Haushaltungszwecken und in der Industrie ist mannigfaltig und weit verbreitet, daher denn auch die Darstellung derselben einen wichtigen Fabricationszweig bildet. Diese Darstellung hat sich im Lauf der Zeit nur wenig geändert, wenn man nicht die vortheilhaftere Darstellung der Laugen und die Anwendung fertig gebildeter Fettsäuren als wesentliche Veränderungen der Fabricationsmethode ansehen will. Auch hat

---

1) H. Vohl, Dingl. Journ. CCIV p. 53; Polyt. Centralbl. 1872 p. 801; Deutsche Industriez. 1872 p. 184; Würtemberg. Gewerbebl. 1872 p. 214.

man die Fettsäure theilweise durch Harz, das Kali zum Theil durch Natron zu ersetzen versucht. Die Erfahrung hat gelehrt, dass man bei den Schmierseifen einen Theil der Fettsäure durch Harz (Harzsäuren) ersetzen kann, ohne die Güte der Säure, resp. den Effect merklich zu beeinträchtigen, und es kann, wenn es sich eben nicht um eine reine Oelseife handelt, der Harzzusatz nicht gerade als eine Verfälschung der Schmierseife angesehen werden. Im Allgemeinen kann man annehmen, dass ein Zusatz von 10 Proc. Harz zu dem zu verseifenden Oel, welchem ein Harzgehalt in der Seife von ca. 4 Proc. entspricht, die Qualität der Seife bezüglich des Effects nicht alterirt, dass jedoch ein Zusatz von 15 Proc. Harz zu dem Oele das Maximum ist, welches man bei reinen Oelseifen anwendet, wogegen bei den mit Wasserglas und Stärkemehl verfälschten Fabrikaten oft ein Harzzusatz von 25 Proc. gemacht wird. — Was den Ersatz des Kali in der Schmierseife durch Natron anbetrifft, so beeinträchtigt er die Güte der Seife in keiner Weise; derselbe ist jedoch sehr beschränkt (besonders im Winter), da durch die Bildung einer festen Natronseife das Fabrikat trübe wird und sein empfehlendes Aeussere theilweise einbüsst. Der Zusatz von Harz oder Soda zu den Schmierseifen kann demnach nicht als eine Verfälschung angesehen werden, insofern die Güte der Seife und der durch dieselbe zu erzielende Effect nicht geschmälert wird; dagegen sind andere Zusätze, welche den Wassergehalt erhöhen und den Fettgehalt beeinträchtigen, unzweifelhaft als Verfälschungen anzusehen und demnach zu verwerfen.

Die Zusätze, welche man den Schmierseifen giebt, um das Gewicht der Ausbeute zu vermehren, resp. den Wassergehalt zu erhöhen, bestehen aus [redacted]

verletzte Epithelialschicht dadurch dem Einflusse der Alkalien schneller unterliegt, dass dagegen die nur mit Stärkemehl verfälschten Schmierseifen blos durch ihre Kausticität auf die Zeuge schädlich einwirken. Die Pflanzenfasern, Leinen-, Hanf- und Baumwollgespinnste, leiden zwar von der mechanischen Einwirkung der Kieselsäure, dagegen sind sie dem nachtheiligen Einflusse der Kausticität weniger unterworfen, weshalb auch die Schmierseifen, welche nur mit Stärkemehl verfälscht sind, bei diesen Stoffen keinen erheblichen Schaden bringen. Wollen- und Seidenstoffe leiden jedoch in hohem Grad bei der Anwendung der verfälschten Seifen; bei diesen Stoffen wirkt ausser der mechanischen Einwirkung auch die Kausticität im höchsten Grad verderblich ein.

Um den nachtheiligen Einfluss der verfälschten Schmierseifen beim Waschen festzustellen, wurden nachfolgende Versuche angestellt.

Die zu diesen Versuchen angewendete Schmierseife war eine mit Wasserglas und Stärkemehl stark verfälschte Seife. Sie enthielt in 100 Gewichtstheilen:

Fettsäure	27,2300	
Kali	8,8303	
Natron	0,1146	
Kieselsäure	1,2967	(davon waren 0,2663 Gwchtsthle. Infusorienerde)
Stärkemehl	15,1699	
Wasser	47,3420	
	99,9835	
Verlust	0,0165	
	100,0000.	

Zu den Versuchen wurden reine Leinen- und Baumwollgewebe verwendet, welche durch kaltes und heisses Ausziehen mit Malzauszug und zuletzt mit destillirtem Wasser von der Schlichte und der Appretur befreit worden waren. Die einzelnen Stücke hatten eine Grösse von $^1/_{16}$ Quadratm. Sie wurden in eine 60° C. warme Auflösung der Seife gebracht und nach einer Einwirkung von etwa einer halben Stunde gewaschen und in destillirtem Wasser ausgewaschen und dann getrocknet. Beim Einäschern ergaben sowohl die Leinen- wie auch die Baumwollgewebe einen bedeutenden Kieselerdegehalt, den sie früher nicht besassen, so dass dadurch festgestellt wurde, dass die Fasern mit Kieselsäure gleichsam imprägnirt worden waren. Es unterliegt aber keinem Zweifel, dass ein solches Gewebe beim Gebrauch einem stärkern Verschleiss unterworfen sein wird, weil die zwischen den einzelnen Fasern abgelagerte Kieselsäure durch ihre rauhe und harte Beschaffenheit die Epithelialschicht bedeutend angreifen wird. Die beim Waschen und Auswaschen der Zeuge zurückgebliebenen Laugen wurden mit verdünnter Essigsäure übersättigt und mit einem gleichen Volumen Canadol in einem Scheidetrichter durchgeschüttelt. Die trübe, wässerige Flüssigkeit, welche die ausgeschiedene Kieselerde neben Stärkemehl und die Pflanzenfasern enthielt, wurde in einem Becherglas zur Klärung bei Seite gesetzt und der mit destillirtem Wasser *ausgewaschene Niederschlag* unter dem Mikroskop bei circa

400facher Vergrösserung weiter untersucht. Es wurden neben amorpher Kieselsäure Stärkemehlkügelchen und Stärkemehlhülsen, bei dem Baumwollzeuge die charakteristischen gewundenen Baumwollfasern erkannt, welche auf ihrer Oberfläche eine Rauheit, an manchen Stellen eine vollständig unebene wollige Oberfläche zeigten, ein Beweis, dass durch das Reiben und Waschen die Epithelialschicht der Baumwolle durch die harte und rauhe Kieselsäure angegriffen worden war. Bei der Leinwand fand man im Waschwasser ebenfalls unter dem Mikroskop die charakteristischen hohlen cylindrischen Faserbündel; auch diese waren auf ihrer Oberfläche mit Einschnitten und wolligen Fasern bedeckt, so dass auch hier eine mechanische Einwirkung nicht zu verkennen war. Die Gegenprobe wurde mit denselben Zeugen und einer reinen Oelschmierseife angestellt und auch nicht die geringste mechanische Einwirkung auf die Pflanzenfaser wahrgenommen.

Wie schon erwähnt, leiden die Wollen- und Seidenstoffe in einem hohen Grade, wenn sie mit kieselsäurehaltiger oder mit Stärkemehl versetzter Seife gewaschen werden. In ersterem Falle tritt zu der kaustischen Einwirkung noch die mechanische Zerstörung, welche durch das Erweichen der Epithelialschicht durch die Alkalien begünstigt wird. Es wurden zur Untersuchung ungefärbte und ungeschwefelte Zeuge von reiner Merinowolle ganz in derselben Weise wie bei der Leinwand und Baumwolle verwendet. Auch wurde dieselbe mit Kieselsäure und Stärkemehl verfälschte Seife angewendet, jedoch vorher auf einen Gehalt an Schwefelalkalien vorsichtig geprüft, wobei sich keine Spur von diesem fand. Bezüglich des Schwefel-, resp. Schwefelalkaligehaltes der Schmierseifen ist zu bemerken, dass derselbe nur ein zufälliger

[redacted]

indem das sich bildende Ammoniak nur von dem in der Wolle enthaltenen Stickstoff herrühren kann.

Zum Versuch, um zu bestimmen, in welcher Weise die mit Kieselsäure und Stärkemehl verfälschte Schmierseife auf die Wollenzeuge einen schädlichen Einfluss hinsichtlich der Haltbarkeit derselben ausübt, wurde ein $^1/_{16}$ Quadratmet. grosses Stück mit einer 40—50° C. warmen Auflösung der fraglichen Schmierseife ca. $^1/_2$ Stunde sich selbst überlassen, alsdann gewaschen, in destillirtem Wasser ausgespült und bei gelinder Wärme getrocknet. Die gebrauchte Seifenlauge wurde mit reinem Kochsalz übersättigt und die ausgeschiedene Natronseife durch Filtration getrennt. Die eine Hälfte des Seifenlaugefiltrates wurde in einer Retorte bei guter Kühlung der Destillation unterworfen und ein Destillat erhalten, welches stark alkalisch reagirte und durch den blosen Geruch schon das Ammoniak erkennen liess. Das Destillat wurde mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt und nach Zusatz von Platinchlorid im Wasserbade zur Trockne verdampft. Es wurde ein ziemlich bedeutender krystallinischer Rückstand von Ammoniumplatinchlorid erhalten, woraus die Bildung von Ammoniak aus der Wolle unzweifelhaft schon hervorging. Der Rückstand in der Retorte wurde zur Trockne verdampft und alsdann mit Natronkalk in der Glühhitze behandelt. Es trat hier abermals eine neue Portion Ammoniak auf, welche, wie vorhin, mit Platinchlorid nachgewiesen wurde. Aus den Ergebnissen dieses Versuches allein geht schon evident die Zerstörung der Wollfaser durch diese Seife hervor. Die andere Hälfte des Seifenlaugefiltrates wurde mit Nitroprussidnatrium auf freien Schwefel, resp. Schwefelalkalien geprüft. Es trat eine prächtig blau violette Farbe der Flüssigkeit ein, wodurch unzweifelhaft die Gegenwart von freiem Schwefel nachgewiesen wurde. Dieser freie Schwefel konnte nur von der Zersetzung und Zerstörung der Wollfaser herrühren. Eine Gegenprobe, welche mit reiner Schmierseife angestellt wurde, gab nur Spuren von Ammoniak und Schwefel. — Es unterliegt keinem Zweifel, dass man den Verlust, welchen ein Wollenstoff durch derartig verfälschte Seifen erleidet, durch die Bestimmung des Stickstoffes (als Ammoniak) in der filtrirten Lauge ziemlich genau quantitativ bestimmen kann. Die mit der fraglichen Seife gewaschenen Wollfasern zeigten unter dem Mikroscop nachfolgendes Aeussere. Die einzelnen Wollfasern hatten fast alle die schuppenartige, tannenzapfförmige Bildung ihrer Epithelialschicht fast vollständig verloren; viele Cylinder waren aufgeschlitzt oder gespalten, und die Oberfläche netzartig zerfressen und mit dunkelgelben Flecken bedeckt. Der gewaschene Wollenstoff hinterliess bei der Verbrennung eine sehr kieselsäurehaltige Asche, welche 0,613 Proc. betrug, wogegen der ursprüngliche Stoff einen Aschengehalt von 0,577 Proc. zeigte. (Die Stoffe waren jedesmal bei 100° C. getrocknet worden.)

Aus den Ergebnissen dieser Versuche geht demnach hervor, dass die Wollenstoffe durch das Waschen mit diesen verfälschten Seifen bedeutend leiden, insofern einerseits die eigentliche Wollsubstanz angegriffen und zerstört, der Rückstand beim Trocknen spröde und brüchig wird, andererseits durch das Waschen (Reiben) bei Gegenwart der freien Kieselsäure die aufgelockerte Epithelialschicht mechanisch zerstört und somit der Haltbarkeit

der Zeuge bedeutender Abbruch gethan wird. Es geht ferner daraus hervor, dass derartig verfälschte Seifen nicht zum Walken der Wollenzeuge angewendet werden dürfen. Ferner ist zu bemerken, dass durch Aufnahme von ausgeschiedener Kieselsäure, welche sich zwischen den einzelnen Wollfasern lagert, ein schnellerer Verschleiss, also eine geringere Haltbarkeit bedingt wird, weil eben die harte und rauhe Kieselsäure die Abnutzung der einzelnen Fasern und Fäden beschleunigt. Der offenbare Schaden, welcher dem consumirenden Publikum durch die betrügerischen Verfälschungen der Schmierseifen mit Wasserglas, Stärkemehl und Infusorienerde erwächst, erfordert ein strenges Einschreiten gegen dieses unreelle Treiben und macht es jedem Fachmanne zur Pflicht, das Publikum in dieser Hinsicht aufzuklären und zu warnen.

W. Lorberg[1]) sucht die Seife durch Zusatz einer Lösung von Kleber in Aetzkali zu verbessern.

F. Jean[2]) beschreibt ein Verfahren der Seifenanalyse, das sich besonders auf Seife bezieht, welche neben den Fettsäuren auch noch Harz enthalten.

Literatur.

1) Karl Karmarsch, Geschichte der Technologie seit der Mitte des achtzehnten Jahrhunderts. München 1872. R. Oldenbourg.

Die vorliegende Geschichte der Technologie[3]) bildet den eilften Band der Geschichte der Wissenschaften, die auf Veranlassung und mit Unterstützung des Königs von Bayern, Maximilian II. durch die historische Commission bei der königl.

von der hohen Gunst, deren Wagner's Handbuch theils im Original, theils in englischer, französischer, holländischer, polnischer und russischer Bearbeitung, in allen industriellen Schichten der civilisirten Welt sich erfreut. *βd.*

3) Nouveau Traité de Chimie industrielle par Mr. R. Wagner, Professeure à l'université de Wurzbourg. Edition française publié d'après la huitième édition allemande par le Dr. L. Gautier. Paris, Librairie de F. Savy (24 rue hautefeuille) 1872.

Die französische Ausgabe von R. Wagner's chem. Technologie erscheint in 2 Bänden à 40 Bogen mit 400 Holzschnitten.

4) A Handbook of Chemical Technology. By Rudolf Wagner, Ph. D. and Polit. oecon. D., Professor of Chemic. Technology at the University of Wurzburg. Translated and edited from the Eighth German Edition, with extensive additions, by William Crookes, F. R. S. With 336 engravings on wood. London: J. and A. Churchill. 1872.

Eine ausführliche Besprechung der englischen Ausgabe (nach der 8. deutschen Auflage) von R. Wagner's chem. Technologie findet sich in „Chemical News 1872 Vol XXVI Nr. 661 p. 44.

5) Ad. Wurtz, Dictionnaire de Chimie pure et appliqueé. Paris 1872. L. Hachette et Cie.

Von dem früher schon besprochenen Handwörterbuche (vergl. Jahresbericht 1868 p. 684; 1869 p. 322; 1870 p. 269) sind abermals zwei Lieferungen erschienen, welche die Buchstaben H—M umfassen.

6) A. Payen, Handbuch der technischen Chemie. Nach der fünften Auflage der *Chimie industrielle* frei bearbeitet von F. Stohmann und C. Engler. Stuttgart, E. Schweizerbart'sche Verlagshandlung.

Von dem wiederholt (Jahresbericht 1869 p. 324; 1870 p. 267) besprochenen Werk Payen's liegt jetzt der I. Band vor und zwar in vorzüglicher Bearbeitung durch Professor C. Engler in Halle. Die Schlusslieferungen des 1. Bandes behandeln die Schwefelsäure, die Gold- und Silberscheidung, den Schwefelwasserstoff, das Chlor und die Hypochlorite, das chlorsaure Kalium, die Chlorwasserstoffsäure, das Brom und Jod, die Schwefelsäure, die künstlichen Mineralwässer, die Borsäure und den Borax, den Phosphor und die Zündrequisiten, das Kochsalz, das Natriumsulfat und Natriumhyposulfit, die Soda, die Kalisalze, Schiesspulver, Kalk, Gyps, hydraulischen Kalk (Wasserkalk), Glas, Wasserglas, Aluminium, Thonerde- und thonsaure Salze, Blutlaugensalz und Berlinerblau, Ultramarin, Barytsalze, Bleiweiss und Zinkweiss. Nach Beendigung des Werkes, die hoffentlich im Interesse der Subscribenten nicht allzulange auf sich warten lassen wird, werden wir nochmals auf das in jeder Hinsicht zu empfehlende Buch zurückkommen.

7) Fr. Knapp, Traité de chimie technologique et industrielle. Traduit sur la troisième édition allemande, revu et augmenté avec le concours de l'auteur, sus la direction de E. Merijot et A. Debize. Tom I. Paris 1872. Dunod.

8) Lorscheid, J. (Lehrer an der Real- und Gewerbeschule in Münster), Lehrbuch der anorganischen Chemie nach den neuesten Ansichten der Wissenschaft. Mit 127 Abbildungen und einer Spectraltafel in Farbendruck. Zweite, verbesserte und vermehrte Auflage. Freiburg in Breisgau 1872. Herder'sche Verlagshandlung.

[redacted]

Lorscheid's Lehrbuch der anorganischen Chemie, das bereits in zweiter wesentlich verbesserter Auflage vorliegt, ist mit grosser Sorgfalt bearbeitet und verdient, da es auch den hauptsächlichsten Branchen der chemischen Technologie Rechnung trägt, unter den kleineren Lehrbüchern der Chemie besonders beachtet und hervorgehoben zu werden. St.

1) Dammer, Otto, Kurzes chemisches Handwörterbuch zum Gebrauche für Chemiker, Techniker, Aerzte, Pharmaceuten, Landwirthe, Lehrer und für Freunde der Naturwissenschaften überhaupt. Berlin 1872. Robert Oppenheim.

Das vorliegende chemische Handwörterbuch ist, den bereits erschienenen Lieferungen nach zu urtheilen, durchaus geeignet, dem technischen Chemiker als Nachschlagebuch und Wegweiser zu dienen, der ihn nie im Stiche lassen wird. Wir empfehlen das meisterhaft durchgeführte Werk auf das angelegentlichste!

10) C. F. Rammelsberg, Grundriss der Chemie gemäss den neueren Ansichten. Der unorganischen Chemie dritte Auflage. Berlin 1873. C. G. Lüderitz (C. Habel).

Durch Aufnahme einer gedrängten Uebersicht der organischen Verbindungen, wie sie für den ersten Unterricht in diesem Theil der Wissenschaft passend erscheint, hat der Verf. die vorliegende Auflage seines weit verbreiteten und geschätzten Buches zu einem „Grundrisse der Chemie" umgestaltet, wodurch der Werth des sehr zu empfehlenden Werkchens wesentlich erhöht wurde.

11) Ad. Pinner, Repetitorium der organischen Chemie, mit besonderer Rücksicht auf die Studirenden der Medicin und Pharmacie. Berlin 1872. Robert Oppenheim.

[redacted]

IV. Gruppe.

Glasfabrikation und Keramik, Gyps und Mörtel.

A. *Glasfabrikation.*

H. Wedding[1]) (in Berlin) lieferte (in ähnlicher Weise wie F. Steinmann[2]) vor zwei Jahren) eine Beschreibung von Siemens' continuirlich arbeitenden Glasofen. Wir geben das aus einen Auszug mit Ausnahme desjenigen, was bereits in der Steinmann'schen Schilderung in genügender Weise zur Sprache gekommen ist. Das allgemein übliche Verfahren bei der Glasfabrikation ist bekanntlich in grossen Umrissen folgendes: Die Materialien, aus denen das Glas gebildet werden soll, werden zu einem Theile in Häfen eingetragen, deren mehrere in einem Ofen stehen. Bei ganz oder bis auf eine kleine Oeffnung geschlossenen Arbeitslöchern wird die Masse bis zu ruhigem Flusse eingeschmolzen; dann werden zur Füllung der Häfen in jeden noch zwei oder mehrere Portionen des Glassatzes nachgegeben und diese ebenfalls geschmolzen, wobei der Ofen allmählich seine höchste Temperatur erreicht (Heissfeuern). Der Inhalt wird nun behufs gleichmässiger Vermischung umgerührt, nochmals bei geschlossenen Arbeitslöchern stark erhitzt (Läutern), um die Masse so dünnflüssig zu machen, dass von ihr noch eingeschlossene Glasblasen entweichen können, und dann bei ermässigtem Zuge wieder erkalten gelassen (Kaltschüren), bis die Masse die zur weiteren Verarbeitung nöthige Consistenz hat. Dieses Verfahren hat mehrere, übrigens längst anerkannte Mängel, welche wesentlich auf folgenden Punkten beruhen:

α) Die Wärmemenge, welche zum Schmelzen des Glases, d. h. zur Bildung der Glasmasse aufgewendet wird, ist eine sehr grosse und die Tem-

---

1) H. Wedding, Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen 1871 p. 316; Dingl. Journ. CCIV p. 190; Uhland's Maschinen-Constructeur 1872 Nr. 13 p. 196.

2) Vergl. Jahresbericht 1870 p. 281.

peratur eine weit über den Schmelzpunkt gesteigerte, weil die zu schmelzenden, kalt eingesetzten Stoffe in einer grossen Masse aufgehäuft, die Hitze nur sehr langsam auf sich einwirken lassen. Die Wärme wird nämlich nur von den Hafenwänden aus nach innen abgegeben; es bildet sich zuerst aussen eine geflossene Masse, welche ein sehr schlechter Wärmeleiter ist und das Schmelzen der Masse im Inneren verzögert.

β) Auch das Läutern erfordert eine übermässig hohe Temperatur, weil die im Hafen befindliche verhältnissmässig hohe Glassäule das Entweichen der in den unteren Theilen eingeschlossenen Gasblasen nur gestattet, wenn die Masse äusserst dünnflüssig ist.

γ) Die für diese ersten Operationen aufgewendete Wärme geht in der Periode des Kaltschürens zum grössten Theile wieder verloren. Der Betrieb bedarf daher einen im Vergleich zu der erforderlichen Wärmemenge ungemein hohen Brennmaterialverbrauch.

δ) In Folge der hohen Hitzegrade während des Schmelzens und Läuterns, und in Folge des darauf folgenden erheblichen Temperaturwechsels leidet das Material der Häfen und des Ofens stärker, als bei einer gleichmässigeren und geringen Erhitzung der Fall sein würde.

ε) Die intermittirende Arbeit ist nicht geeignet, die zur Bedienung des Ofens nöthigen Arbeitskräfte vollständig auszunutzen.

Die genannten Mängel haben schon seit langer Zeit zu Versuchen eines continuirlichen Schmelzens geführt. Diese Versuche haben sich in zwei Richtungen bewegt: Man hat einerseits die Häfen ganz abgeworfen und den Herd eines Flammofens an die Stelle gesetzt. So hat Donzel in Lyon

[redacted]

n Zeit zu Zeit mit einer höchstens 40 Centim. starken Schicht frischer lien bedeckt. Dieselben werden von der Flamme erhitzt, aber die enden Theile rinnen sofort nieder und sammeln sich mit fortschrei- Schmelzung nach dem specifischen Gewichte an. Boden und Seiten- sind zum Schutze gegen die Hitze mit Luftkühlungen versehen, in ermittelst der kleinen Schornsteine die nöthige Circulation erhalten Diese Canäle haben auch noch den Vortheil, durch die Fugen der gehendes Glas von dem Eintritt in die tiefer gelegenen Regeneratoren ten. Das am vollkommensten geschmolzene Glas befindet sich auf oden des Schmelzraumes und wird von dort durch die Canäle auf- d in die Läuterungsräume geführt, wo es zuerst über eine gekühlte fliesst. Hierbei kommt alles Glas zuvörderst an die Oberfläche, er- r von Neuem Hitze und giebt, da es keinen Druck über sich hat, die eingeschlossenen Glasblasen ab. Das geläuterte Glas sinkt im aume wieder zu Boden. Vollkommen verarbeitungsfähig tritt das un unter der Scheidewand hindurch in die letzte Abtheilung der , in den Arbeitsraum. Hier wird es nur noch schwach erhitzt und it dem richtigen Grade der Abkühlung durch Oeffnungen c, c ent- n und verarbeitet werden. Die Flamme streicht quer über die Wanne, d Luft strömen einzeln durch die abwechselnd stehenden Oeffnungen d der verbrannte Gasstrom durch die entgegengesetzt liegenden gen in Canäle, Regeneratoren und von dort zum Schornstein gelangt. diese rechtwinkelig zur Längsachse des Ofens geleitete Feuerung ist lich, jedem Ofentheile eine bestimmte Temperatur zu ertheilen. Aus Grunde ist auch die gekühlte Zwischenwand bis an die Firste der geführt und dadurch der am meisten Hitze brauchende Schmelzraum on den übrigen Ofentheilen getrennt, während die Zwischenwand nicht das Gewölbe der Wanne reicht, damit ein Theil der Flamme in den raum streichen und diesen hinreichend warm halten kann. Die Gas- ftcanäle sind nach aussen nur durch Thonglocken verschlossen, so an durch sie leicht das Innere des Ofens beobachten kann. Der Er- bemerkt zu der beschriebenen Einrichtung des Ofens mit Recht Folgen- Die Eigenschaft der Glasmasse, ihr specifisches Gewicht mit dem fort- nden Schmelzzustande zu vergrössern, bildet zwar das diesem Schmelz- en zu Grunde liegende Princip; derselbe Umstand ist aber auch die e aller Schwierigkeiten, welche sich dem Erfolge entgegenstellen, weil Theilen der Wanne, in denen das Glas umgekehrt, d. h. von unten ben steigt, eine Stagnation des specifisch schwereren Glases und folg- ne allmählige Entglasung desselben befördert wird." Um keinen hen Nachtheil aus diesem Umstande wachsen zu lassen, muss man n Dingen die aufsteigenden Passagen bis auf das geringste zulässige verengen; auch ist es vortheilhaft, den Arbeitsraum nach unten zu- zu ziehen oder ihn sehr flach zu machen (26 Centim. ist die Höhe asmasse). Sollte dennoch im Arbeitsraume mit der Zeit eine Ent- eintreten, so muss der Glasschmelzer ein Stückchen Holz auf den bringen, um ein lebhaftes Aufwallen der Glasmasse hervorzurufen.

[redacted]

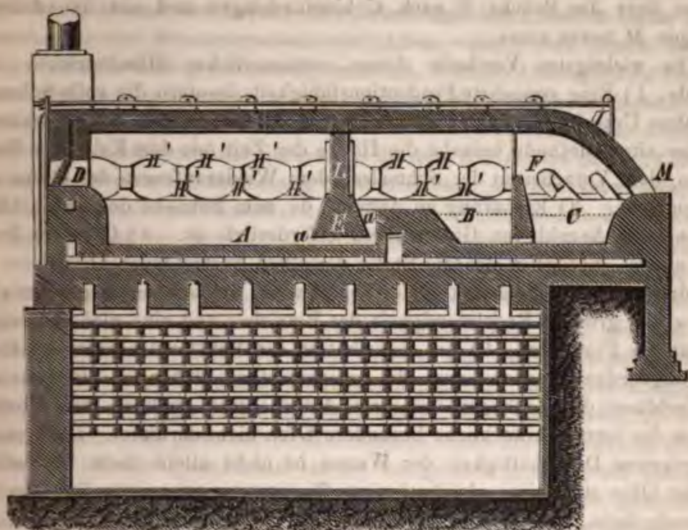
. Der **Engineer**[1]) bringt ebenfalls eine Beschreibung von Fr. Siemens' **patentirtem Glasschmelzofen mit continuirlichem Betriebe.**[2]) Bisher wurde der Glassatz zunächst in Häfen oder Wannen gefüllt, eingeschmolzen, geläutert etc. etc. und dann vollständig aufgearbeitet, wornach die Häfen oder Wannen wieder mit frischem Satze beschickt und der Process wiederholt wurde. Der dadurch bedingte intermittirende Betrieb der Oefen verursacht aber einen bedeutenden Zeitverlust. Bei der im Nachfolgenden beschriebenen verbesserten Einrichtung der Oefen fallen die Glashäfen weg, indem der Ofen selbst eine einzige, in drei gesonderte Abtheilungen oder Kammern getheilte Wanne bildet. Die unteren Theile dieser Kammern werden, den verschiedenen Stadien des Schmelzens entsprechend, mit Glassatz gefüllt, während in ihrem oberen Theile, unmittelbar über der Oberfläche des Glases, die Gasflamme circulirt, so dass der Satz nur von der Oberfläche her niedergeschmolzen wird.

Dieser Wannenofen ist, wie schon bemerkt, in der Querrichtung mittelst Scheidewänden oder Brücken in drei Abtheilungen getheilt, deren erste zum Einschmelzen des Satzes bestimmt ist, während die zweite zum Läutern und die dritte zum Formgeben und Fertigmachen dienen. Der durch die hierzu angebrachte Oeffnung in die erste Kammer eingetragene Satz sinkt in Folge des allmähligen Einschmelzens nieder und tritt durch Oeffnungen, welche am Boden der ersten Brücke oder Scheidewand ausgespart sind, in verticale, in derselben angebrachte Canäle, in denen das flüssige Glas aufsteigt und dann über die Brücke hinweg in den oberen Theil der Läuterkammer fliesst, wo es zur vollständigen Schmelzung und zur Läuterung kommt. Zuletzt

[redacted]

dann in dieser Scheidewand senkrecht aufsteigen. Das geschmolzene Glas tritt, wie schon oben bemerkt wurde, vom Boden der Kammer *A* in den

Fig. 39.



oberen Theil von *B*, wo es sich in Folge der an der Oberfläche herrschenden höheren Temperatur vollständig läutert, dann niedersinkt, und durch einen in der Brücke *F* angebrachten Canal in zur Verarbeitung vollkommen geeignetem Zustande in den dritten Raum *C* fliesst. Mittelst Zügen werden die Scheidewände oder Brücken und Kammern zur Verhütung von Materialverlust auf der erforderlichen Temperatur erhalten. Die das erhitzte Gemisch von Luft und Gas aus den Regeneratoren *I*, *I*, *I'*, *I'* zuführenden Canäle *H*, *H*, *H'*, *H'* sind längs jeder Seite der Wanne angeordnet, so dass die Flamme durch die letztere hindurchstreicht. Mittelst dieser Einrichtung wird die Temperatur der verschiedenen Ofentheile in einer den verschiedenen Stadien des Glasmachens entsprechenden Weise geregelt, indem die Luft-Gascanäle für den Raum *A*, in welchem eine stärkere Hitze erforderlich ist, als in *B*, grössere Dimensionen haben oder in grösserer Anzahl vorhanden sind; um diesen Temperaturunter-

Fig. 40.



schied desto wirksamer zu unterhalten, ist A von den übrigen Theilen des Ofens durch die Scheidemauer L vollständig abgeschlossen. Die Temperatur des Arbeitsraumes C wird durch Regulirung des Zuges der Ofenesse controllirt, indem durch Verminderung desselben nothwendig eine stärkere Flamme über die Brücke F nach C hineinschlagen und aus den Arbeitsöffnungen M treten muss.

Die wichtigsten Vortheile dieses continuirlichen Ofenbetriebes sind folgende: 1) Eine vermehrte Productionsfähigkeit, insofern die volle Schmelzhitze ohne Unterbrechung zur Anwendung gebracht werden kann, während nach der alten Methode beinahe die Hälfte der Zeit mit dem Kalt- und Heissschüren, dem Verarbeiten der Schmelze, dem Wiederanfeuern des Ofens etc. verloren geht. 2) Ersparung an Arbeit, da zum Betriebe des neuen Ofens nur die halbe Anzahl von Glasmachern erforderlich ist. 3) Grössere Dauer der Wannen, bezüglich des die Stelle derselben vertretenden Ofens, — bedingt durch die Gleichmässigkeit der Temperatur, welcher sie ausgesetzt sind. 4) Eine viel grössere Regelmässigkeit des Betriebes und eine gleichmässigere Qualität des Produktes. 5) Zur Fabrikation von Fensterglas kann der Raum C so angeordnet werden, dass die an demselben stehenden Hauben- und Cylinderbläser die Anfänger bei ihrer Arbeit nicht hindern, ein Vortheil welchen der jetzt gebräuchliche besondere Ofen nicht darbietet. Die Ursache der grösseren Dauerhaftigkeit der Wanne ist nicht allein darin zu suchen, dass der Ofen stets einer gleichmässigen Temperatur ausgesetzt ist, sondern liegt auch darin, dass der rohe Glassatz nur in solchen Quantitäten in den Schmelzraum eingetragen wird, dass er weder mit den Seiten, noch mit dem [redacted]

continuirlichem Betriebe [1]) ist von dem Verf. in der vorgenannten Fabrik, welche das Patent für Dänemark erworben hat, eingeführt, und es ist bereits seit drei Monaten an demselben gearbeitet worden, ohne dass der Betrieb irgend einen Tag unterbrochen worden wäre; jeder Zeit war gutes Glas in reichlichem Maasse vorhanden. Die Schwierigkeiten, welche bisher mit der Anwendung des Wannensystemes verbunden waren, sind durch die Siemens'sche Erfindung vollständig beseitigt. Diese Schwierigkeiten bestanden namentlich in der Herstellung eines hinlänglich feuerfesten Materiales zur Anfertigung der Wannen und demnächst in der verschiedenen Temperatur der einzelnen Schichten der Glasmasse. In dem Siemens'schen Ofen bleibt dagegen jede einzelne Abtheilung ununterbrochen auf derselben Temperatur, und das geschmolzene Glas fliesst in den Arbeitsraum in dem Maasse ein, als der Inhalt desselben durch die Verarbeitung vermindert wird; zum Erkalten ist keine Zeit gegeben. Dass also der Ofen die bei den gewöhnlichen Oefen bei dem Uebergange von der Schmelzhitze zur Arbeitshitze stattfindende Veränderung der Temperatur nicht erleidet, dass ferner jeder einzelne Raum immer in derselben Höhe mit schmelzender oder geschmolzener Glasmasse bedeckt und dadurch der unmittelbaren Einwirkung der Hitze entzogen ist, diesen Umständen muss man es zuschreiben, dass diese Oefen in viel geringerem Grade als gewöhnliche Wannenöfen unter der Einwirkung der Hitze leiden. Vielleicht muss man es auch, wenigstens in Bezug auf den Boden, der stetigen Bewegung der Glasmasse zurechnen, dass die geschmolzene Masse ausser Stand gesetzt ist, auf einen einzelnen Punkt einzuwirken. Dem eigenthümlichen Verfahren beim Schmelzen (dass dieses jedes Mal nur mit kleinen Einlagen ausgeführt, und dass das schmelzende Gemenge über einen grossen Raum verbreitet wird) ist es ferner zuzuschreiben, dass sich keine Glasgalle bildet, und dass diese Oefen weniger als gewöhnliche Glasöfen durch die Alkalidämpfe angegriffen werden.

Selbstverständlich ist es rathsam, ein möglichst gutes und feuerfestes Material zu verwenden; dass man sich aber auch mit weniger gutem behelfen kann, hat der Verf. gefunden, indem er, da er die zum Boden der Wanne bestimmten Steine nicht in hinlänglicher Menge zur rechten Zeit geliefert bekommen konnte, einen Theil des Bodens aus gewöhnlichen englischen feuerfesten Steinen (Ramsay), auf die hohe Kante gestellt, bauen liess, ohne dass sich nur eine Spur von Auflösen des Bodens gezeigt hat. Bei Siemens hat er eine Wanne gesehen, deren Boden (aus Sandthon) nach sechsmonatlichem Betriebe vollkommen unbeschädigt war, so dass nur die Wände einer Erneuerung bedurften.

Indem der Verf. nun zur Besprechung der Vortheile der Siemens'schen Patentwanne übergeht, schickt er die Bemerkung voraus, dass er die regenerative Gasfeuerung früher nicht angewendet hat, und deshalb nicht mit Sicherheit unterscheiden kann, was in Bezug auf Brennstoff- und Materialverbrauch der regenerativen Gasfeuerung und was dem Wannensystem zu Gute kommt. Doch unterliegt es kaum einem Zweifel, dass das Wannensystem in

1) Jahresbericht 1870 p. 281.

[redacted]

diesen beiden Punkten unmittelbar grosse Vortheile mit sich führt, indem der Wärmeverlust vermiedsn wird, welcher unter anderen Umständen stattfinden würde, wenn der Ofen von der Schmelzhitze zur Arbeitshitze gebracht würde, sowie auch der Wannenofen eine vollständigere Ausnutzung der Hitze gestattet, da das Gemenge über einen grösseren Raum verbreitet wird, und daher die Hitze auf ein Mal auf eine grössere Masse desselben einwirken kann, als bei einem gewöhnlichem Schmelzofen möglich ist. Ein Gemenge von so strengflüssiger Beschaffenheit, dass es in einem gewöhnlichen Glasofen kaum geschmolzen werden könnte, wenigstens nicht ohne unverhältnissmässigen Feuerungsaufwand, und welches in einem regenerativen Hafenofen gewiss sehr lange Zeit zum Schmelzen gebrauchen würde, schmilzt ohne Schwierigkeit im Wannenofen. Das Gemenge, welches der Verf. verwendet hat, besteht aus einem an Kali ziemlich armen Feldspath in Verbindung mit Kalkmergel und mit Zusatz von Sand, Flussspath und etwas Kochsalz. Es ist dies ein Gemenge, welches der Verf. in seinen älteren Oefen gar nicht hätte schmelzen können, und welches jetzt im Wannenofen ein gutes, vollständig blankes und sehr haltbares Glas giebt. Als besonderen Vortheil des Wannenofens giebt der Verf. ferner an, dass die bedeutenden Kosten der Häfen gänzlich in Wegfall kommen; der Ofen selbst ist nicht viel theurer als ein gewöhnlicher Glasofen, und wenn man berücksichtigt, dass Boden und Decke mehrere Campagnen aushalten können, so stellt er sich sogar billiger. Endlich erspart man den Theil des Gemenges, welcher sich in Form von Herd- oder Canalglas sonst der Verarbeitung entzieht oder höchstens nach einer abermaligen Schmelzung verwendet werden kann.

[redacted]

grössere Arbeit liefern, als in der längeren Arbeitszeit. Da bei Siemens' Wannenofen, wie bei jedem anderen Glasofen, besonders solchen mit Gasfeuerung, der Feuerungsverbrauch keineswegs in dem Verhältniss steigt, als der Ofen vergrössert wird, so eignet er sich namentlich für Grossbetrieb. Einen Fehler hat dieser Ofen mit jedem Wannenofen gemein, dass nämlich nur eine Glasmasse oder Farbe gearbeitet werden kann. Indessen wird man wohl auf den meisten mittelgrossen Hütten, wenn auch unter eingeschränkteren Verhältnissen, so viele Arten von Bouteillen in derselben Farbe und Masse herzustellen haben, dass es sich lohnt, sie in einem solchen Ofen anfertigen zu lassen. An dem Wannenofen des Verf. arbeiten zwei Besetzungen à sieben Mann, deren Produktion aber so gross ist, wie die einer Besetzung von 18 Mann bei einem Ofen älterer Einrichtung. Siemens hat bei jedem seiner Wannenöfen zwei Besetzungen à zwölf Mann. Von grosser Bedeutung für den kleineren Betrieb wäre es, wenn man den ganzen Ofen durch eine niedere Mauer der Länge nach theilen könnte, so dass man gleichzeitig in zwei Glasmassen zu arbeiten vermöchte. Aus Furcht, dass die Zwischenmauer sich nicht halten würde, hat der Verf. dies noch nicht versucht. Auch hat er den Wannenofen bis jetzt nur zur Bouteillenfabrikation gebraucht; es scheint aber keinem Zweifel zu unterliegen, dass er auch zu den meisten anderen Glassorten zu verwenden ist, besonders zu gewöhnlichem Weissglas.

Bekanntlich hat Siemens continuirliche Häfen[1]) nach denselben Grundsätzen wie die Wannenöfen construirt, welche sich besonders in den Fällen empfehlen, wo in mehreren Glassorten gearbeitet werden soll. Der Verf. hat sie zu Medicingläsern in einem gewöhnlichen französischen Ofen mit directer Einfeuerung angewendet, und zwar mit ziemlich gutem Erfolge; sie eignen sich jedoch besser zur Verwendung bei Gasfeuerung, da durch diese eine grössere Ueberhitze hervorgebracht werden kann. Durch die Siemens'sche Erfindung treten die Glashütten in die Reihe der geregelten Fabriken ein. Die Uebelstände, welche früher der Glasfabrikation dadurch anhafteten, dass die Arbeit zu verschiedenen Zeiten, bald am Tage, bald in der Nacht ausgeführt werden musste, und dass die Arbeiter in unmittelbarer Nähe der Hütte wohnen mussten, um zur Arbeit geweckt zu werden, wenn die Glasmasse gar war, sind hierdurch entfernt. Die Arbeiter treffen zur bestimmten Zeit in der Hütte ein und verlassen dieselbe zur bestimmten Zeit, ganz wie in jeder anderen Fabrik. Der ganz kostspielige Apparat der Arbeiterwohnungen kann also wegfallen, und es ist die Möglichkeit gegeben, die Glashütten nach den grossen Städten, den Plätzen des Absatzes, zu verlegen, wodurch die Entwickelung der Glasindustrie sehr gefördert würde.

Boëtius[2]) ermittelte ein neues Verfahren zum Oeffnen der Cylinder bei der Tafelglasfabrikation. Ein Gehülfe heftet am Mittelpunkt der Walze ein hasselnussgrosses Stück Glas an. Er übt dabei

1) Jahresbericht 1870 p. 283.

2) Boëtius, Revue hebdomadaire de Chimie 1872 p. 302; Dingl. Journ. CCV p. 72; Polyt. Centralbl. 1872 p. 1161.

[redacted]

einen schwachen Druck gegen den Mittelpunkt aus, während gleichzeitig der Bläser dem Cylinder eine rasche Drehbewegung ertheilt. In Folge dessen wird die Haube in ihrer Mitte dünner im Glase, indem zugleich die Widerstandsfähigkdit des Cylinders an dieser Stelle durch den angehefteten Glasknopf vermindert wurde, da derselbe an der gedachten Stelle der Haube das Glas flüssiger machte. Der Bläser hält hierauf seinen Cylinder wieder in den Ofen und bläst von Neuem Luft in demselben, worauf die Haube sofort zerplatzt. Die durch dieses Verfahren gewonnene Zeitersparniss ist so bedeutend, dass die Arbeitszeit der Bläser für dasselbe Produktionsquantum um ungefähr den vierten Theil vermindert wird. Daraus ergiebt sich nicht nur eine stärkere Produktion, sondern auch ein beträchtlich grösserer Ausfall an Tafelglas von besserer Qualität. Ueberdies ist durch den Umstand, dass das Arbeitsloch von demselben Bläser kürzere Zeit in Anspruch genommen wird, die Möglichkeit gegeben, die Arbeit so zu organisiren, dass an derselben Arbeitsöffnung zwei Bläser beschäftigt werden können.

Ueber eine bei Verwendung glaubersalzhaltiger Soda nothwendig werdende Gemengecorrection in der Glasbereitung macht H. E. Benrath[1]) Mittheilung. Ein im Ganzen recht häufiger Fehler der den Glashütten gelieferten raffinirten Soda ist ein relativ hoher Gehalt derselben an bei ihrer Herstellung aus Glaubersalz unzersetzt gebliebenem schwefelsauren Natron, das in geringer, dann aber für Glasbereitung unschädlicher Quantität keiner Soda des Handels fehlt. Wie hoch der Glaubersalzgehalt, unbeschadet des zu gewinnenden Glases, sein dürfe, hierfür lässt sich wohl schwerlich Allgemeingültiges feststellen, da auf die

[redacted]

Theil unserer heutigen Tafel- und Spiegelglashütten bereits seit Jahrzehnten nur Glaubersalz als Alkali liefernden Gemengebestandtheil mit völlig befriedigendem Resultate tagtäglich verarbeiten, scheint noch heutigen Tages die Behandlung glaubersalzhaltiger Soda mancher Hütte Schwierigkeiten zu bereiten und dieses ist der Grund, der den Verf. veranlasst, hier vieles Bekanntes nochmals zur Sprache zu bringen. Bekanntlich werden den Glaubersalzgemengen auf je 100 Gewichtstheile dieses Salzes 8—8,5 Gewichtstheile Holz- oder Steinkohle behufs Reduction und Zersetzung dieses Salzes zugegeben; verfährt man mit der unreinen Soda in analoger Weise, so erreicht man, wie dies vorauszusehen und wiederholte practische Versuche dem Verf. erwiesen, völlig zufriedenstellende Resultate. Der dem Verf. jüngst vorgekommene Fall möge als Beispiel dienen. Zum Gemengemachen verwandte, nicht vorher geprüfte raffinirte Soda russischer Provenienz lieferte in zwei aufeinander folgenden Schmelzen ziemlich schlecht lauterndes Glas, das erkaltet, noch etwas blasisch und schwach, aber mit Sicherheit erkennbar, bläulich auf dem Schnitte erschien. Dieses Verhalten erregte auf Grundlage früher vorgekommener ähnlicher Fälle den Verdacht des Hüttenmeisters, dass die Soda glaubersalzhaltig sei und eine Prüfung derselben bestätigte solchen Verdacht, indem man in der Soda neben etwas Kochsalz (3 Proc.) 13 Proc. Glaubersalz fand. Dem nächsten Gemenge wurden, ohne dass sonst eine Aenderung eintrat, auf 100 Thle. Soda 1,2 Thle. Kohle zugesetzt. Bereits diese Schmelze lieferte ein bedeutend besseres Produkt; die nächste war völlig befriedigend und blieb der Erfolg, wie vorauszusehen, in ca. 12 Schmelzen, für welche dieselbe Soda mit derselben Correction verwandt worden, derselbe befriedigende. Wie bereits erwähnt, hat Verf. derartige Gemengecorrectionen wiederholt und stets mit gutem Erfolge anwenden lassen, und kann sie daher empfehlen. Ist es, selbstverständlich will man des Erfolges sicher sein, auch höchst wünschenswerth, dass vor Anwendung des Kohlenzusatzes eine Analyse der Soda gemacht werde, um über die Quantität des zu zersetzenden Glaubersalzes ins Reine zu kommen, so dürfte sich unter Umständen, wo solche absolut nicht oder doch nicht rechtzeitig zu beschaffen, doch in den meisten Fällen, wenn auch nicht so leicht, gutes Glas gewinnen lassen, wenn man, sind die oben signalisirten Fehler hervorgetreten, vorläufig versuchsweise dem Gemenge auf je 100 Thle. fraglicher Soda 0,75 bis 1 Thl. Holzkohle zugiebt. Tritt dann noch Galle auf, so ist der Kohlenzusatz langsam zu steigern. Sollte zu viel zugesetzt sein, so tritt solches durch gelbliche bis braune Färbung der Glasmasse hervor, da der Ueberschuss an Kohle, wenn auch nach allen bisherigen sorgfältigen Beobachtungen nicht selbstfärbend, so doch leicht intensive Färbung veranlassend, wirkt.

Im Anschlusse an seine Arbeit über das Barytglas[1]) hat H. E. Benrath[2]) weitere Versuche unternommen, die der Herstellung dem Halbkrystall ähnlich zusammengesetzter Produkte galten, d. h. wie das Krystall-

1) Jahresbericht 1872 p. 413.

2) H. E. Benrath, Die Glashütte, 1872 Nr. 16 p. 61; Polyt. Centralbl. 1872 p. 594.

[redacted]

glas ein Natronkalk-Bleioxyd, so hier Natron-Kalk-Baryt-Silicate waren. Da es nicht von Interesse sein könnte, Gläser herzustellen, die nur untergeordnete Quantitäten Baryt oder Kalk enthielten, versuchte der Verfasser sofort ein Gemenge zur Verwendung zu bringen, das gleiche Molekülargewichte der drei Basen enthielt. Es wurden somit innig gemengt:

Sand	1000 Grm.
Kalkstein (roh) .	185 ,,
Schwerspath . .	430 ,,
Glaubersalz . .	225 ,,
Holzkohle . . .	45 ,,

Das innige Mischen ist, namentlich wenn der Schwerspath nicht sehr fein, schwierig, da in Folge der grossen Differenz im specifischen Gewichte der Bestandtheile der Mischung, leicht Selbstentmischung eintritt. Die Probeschmelze wurde in einem Thontiegel von ca. 2,5 Kilogr. Glascapacität im Schmelzofen hiesiger Hütte ausgeführt. Das Gemenge erwies sich etwas schwerer schmelzbar als kalkreiches, gewöhnliches Tafelglasgemenge. Während der Schmelze schied sich zuerst viel Galle, aus den Sulphaten des Natrons und Baryt's bestehend, ab, die sich aber im weiteren Verlaufe der Schmelze verlor. Das fertige Glas war blank und erschien recht homogen. Nachdem neues Gemenge aufgegeben, blieb der Probetiegel weitere 24 Stunden im Schmelzofen. Das gewonnene Glas zeigte sich am Probehaken klar und blank. Beim Abgehen der Temperatur des Schmelzofens bis auf helle Rothgluth trat keine Entglasung ein, ebensowenig bei sehr langsamem Abkühlen des [redacted]

Kieselsäure	67,4
Kalk	6,8
Baryt	19,4
Natron	6,4
	100,0

Es mag vielleicht manchem Practiker das nachträgliche Analysiren aus selbstgefertigten Gemengen geschmolzener Gläser, höchst überflüssig erscheinen, Verf. muss indess solcher Ansicht auf's Entschiedenste entgegen treten, da die nachherige Analyse die einzig zuverlässige Controlle der Schmelzversuche und allein im Stande ist, auf dem noch so vielfach dunkeln Gebiete der „Composition" Licht zu schaffen. Als Beleg aus der Praxis dienen unter Anderem die mühevollen und fleissigen Versuchsreihen Kirn's über Verwendung des Kochsalzes. Trotz der zahlreichen Schmelzversuche wissen wir, da Controllanalysen fehlen, über die Rolle, die das Kochsalz spielt, noch nichts, und verwenden es doch massenhaft *bona fide*. Auf Grundlage dieses Versuches in kleinem Maassstabe wurde nun ein ähnlicher in einem der Häfen des hiesigen Spiegelglasofens (Siemens System) unternommen, da sich aber bei dem vorigen Versuche gezeigt hatte, dass das dort gewonnene Glas schwerer schmelzbar, als das Dorpater Spiegelglas, der Durchschnittszusammensetzung:

Kieselsäure	72
Kalk	15
Natron	13
	100 Proc.

wurde das Gemenge etwas weicher als das obige angesetzt und genommen:

Sand	1000 Thle.
Kalkstein	185 ,,
schwefels. Baryt	425 ,,
Glaubersalz	280 ,,
Holzkohle	53 ,,

Als schwefelsaurer Baryt kam aus St. Petersburg bezogenes Permanentweiss zur Verwendung. Ungeachtet nun das Gemenge bereits weicher gestellt worden, zeigte sich während der Schmelze doch noch ein geringes Zurückbleiben des Barytglashafens hinter den übrigen mit gewöhnlichem Glase gefüllten, das dem Verf. zwang, die Lauterzeit um eine Stunde zu verlängern. Galle hatte sich in grösserer Quantität gezeigt, war aber mit trockenem Holze abgebrannt, völlig verschwunden. Bei heller Rothgluth liess sich das gewonnene Glas gut blasen und wiederholt anwärmen, ohne das Entglasungserscheinungen bemerkbar wurden. Das gegossene regelrecht gekühlte Glas war recht homogen, gut durchgeschmolzen und blasenfrei, liess sich gut schleifen und poliren und hatte schönen lebhaften Glanz. Eine Wiederholung der Schmelze ergab dieselben Resultate.

Auf dem Gemenge berechnete Zusammensetzung des Glases.

	1000 Thle. Sand	entsprechend	1000 Thle.	Kieselsäure	66,5	
	185 ,, Kalkstein	,,	104 ,,	Kalk	6,8	
	425 ,, schwef. Baryt	,,	279 ,,	Baryt	18,5	
	280 ,, Glaubersalz	,,	122 ,,	Natron	8,2	
Sa.	1890 Thle. Gemenge	entsprechend	1505 Thle.	Glas	100,0	Proc

Die Untersuchung des fertigen Glases ergab: spec. Gewicht = 2,763. Zusammensetzung:

Kieselsäure	65,14
Schwefelsäure	0,45
Thonerde und Eisenoxyd	2,57
Kalk	5,29
Baryt	17,18
Natron (Deficit)	9,37
	100,00

oder nach Abzug von Thon und Glaubersalz:

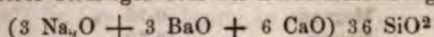
Kieselsäure	66,3
Kalk	5,7
Baryt	18,3
Natron	9,7
	100,0

Seinem ganzen Verhalten nach hält Verf. das eben angeführte Glas oder ein analog zusammengesetztes, mit Hilfe der kohlensauren Salze des Baryts und Natrons hergestelltes, wo dann das Gemenge wäre:

Sand	1000 Thle.
Kalkstein	185 ,,
Witherit (kohlens. Baryt)	360 ,,
Soda (90 Proc.)	200 ,,

für brauchbar, als billigen Vertreter niederer, leichterer Krystallsorten, wobei [redacted]

selbstverständlich, seines Probetiegels wegen, den regelmässigen Verlauf des Schmelzens nicht stören. Da beide letzterwähnten Produkte nicht homogen erscheinen, hat Verf. eine nähere Untersuchung derselben unterlassen. Der Versuch, ein weiteres derartiges Glas der Zusammensetzung:



$$(3\ Na_2O + 3\ BaO + 6\ CaO)\ 36\ SiO^2$$

herzustellen, lieferte, auffallender Weise, wieder ein, wenn auch recht schwer schmelzbares, so doch gut und gleichmässig geschmolzenes und geläutertes, durchsichtiges Glas. Das verwandte Gemenge bestand aus:

Sand	1000 Thle.
Kalkstein . . .	278 ,,
Schwerspath . .	324 ,,
Glaubersalz .	197 ,,
Holzkohle . . .	36 ,,

Das Gemenge schmolz und läuterte im kleinen Probehafen sehr langsam, und zeigten sich nach beendigter Schmelze, ungeachtet der Hafen rasch abgekühlt wurde, in der Glasmasse Anzeichen beginnender Entglasung, indem an einzelnen Stellen, namentlich in der Nähe des Bodens, ein bläulich und opalisirend Werden des Glases sich zu erkennen gab. Aus dem Gemenge berechnet sich die Zusammensetzung:

	1000 Thle.	Sand	entsprechend	1000 Thle.	Kieselsäure		68,8
	273 ,,	Kalkstein	,,	155 ,,	Kalk	. .	10,6
	324 ,,	Schwerspath	,,	212 ,,	Baryt	. .	14,6
	197 ,,	Glaubersalz	,,	86 ,,	Natron	.	6,0
Sa.	1794 Thle.	Gemenge	entsprech.	1453 ,,	Glas	. .	100,0

Das gewonnene Glas hatte das spec. Gewicht 2,721.
Seine Analyse ergab die Zusammensetzung:

Kieselsäure	67,71
Schwefelsäure	1,04
Thonerde und Eisenoxyd	1,31
Kalk	9,60
Baryt	14,45
Natron (Deficit)	5,39
	100,0

oder wie oben nach Abzug von Thon und Glaubersalz.

Kieselsäure . .	69,6
Kalk	10,2
Baryt	15,3
Natron	4,9
	10,0

Auf Grundlage sicherer Erfahrungen, sieht sich Verf. zu der Annahme veranlasst, dass die Neigung, die dieses Glas zeigte, sich zu entglasen, wenn auch vielleicht nicht einzig und allein, so doch wesentlich mit dem ca. 1 Proc. betragenden Ueberschusse an Kieselsäure über die Sättigung $3\ K_2O + SiO_2$ zuzuschreiben ist, und wäre dann diesem Uebelstande leicht durch eine geringe Erhöhung der relativen Menge, der, die Basen liefernden Gemengebestandtheile, namentlich des Glaubersalzes, abzuhelfen.

Ein antikes Glasstück, das bei Ausgrabungen am Tempel in Jerusalem aufgefunden wurde, enthielt nach D. Campbell[1])

Kieselsäure . .	69,30 Proc.
Kalk	8,50 „
Magnesia . . .	0,55 „
Natron	13,79 „
Kali	1,49 „
Thonerde . . .	3,30 „
Eisenoxyd . . .	2,00 „
Antimonoxyd . .	0,29 „
Bleioxyd . . .	Spur
Phosphorsäure .	0,80 „
	99,92 Proc.

Das specifische Gewicht des Glases war 2,430.

Emil Pfeiffer[2]) hat einen während des Schmelzens durchbohrten Glashafen untersucht und in der Wand desselben Kugeln metallischen Antimons gefunden. Als Ursache der Durchbohrung erklärt er den Zusatz einer Antimonverbindung zur Glasmasse, welche durch den Einfluss des kohlensauren Natrons und vielleicht auch organischer Stoffe reducirt worden ist. Da es in Folge seiner Schwere sich nicht an die Oberfläche erheben konnte, um dort den zu seiner Oxydation nöthigen Sauerstoff zu finden, hatte es diesen zuvörderst dem in den Tiegelwänden enthaltenen Eisenoxyd entzogen, dasselbe zu Eisenoxydul reducirend. Durch die hierbei erzeugte Wärme schmolz die Tiegelmasse selbst mit der Glasmasse unter Bildung jenes schwarzen Glases zusammen. Das Metall durchbohrte nun da, wo die Kugel

Schwefel 0,02. — 100 Gewichtstheile des unveränderten amorphen Glases enthalten: Kieselsäure 77,08, Thonerde 2,08, Eisenoxydul 0,22, Kalk 5,77, Magnesia Spuren. Manganoxydul 0,14, Kali 1,18, Natron 13,88, Schwefel 0,25.

H. Schwarz[1]) (in Graz) analysirte krystallisirtes und amorphes Flaschenglas aus der Fr. Siemens'schen Glashütte in Dresden. Die Krystalle waren theilweise in kugeligen, wavellitartigen Massen innerhalb einer durchsichtigen amorphen Glasmasse ausgeschieden. Die Sonderung ging leicht und in vollkommener Art vor sich, und benutzte der Verfasser die hierdurch gebotene Gelegenheit, eine Vergleichung zwischen der Zusammensetzung beider Arten Glas anzustellen. Es ergab die Analyse bei den Krystallen:

	a	b	c	im Mittel	Sauerstoff	
Kieselsäure	58,42 Proc.	58,71 Proc.	58,81 Proc.	58,65 Proc.	31,25 Proc.	
Thonerde	— „	7,17 „	7,31 „	7,22 „	3,36	„
Eisenoxyd	2,02 „	1,93 „	2,13 „	2,03 „	0,61	
Manganoxydul	5,75 „	6,07 „	5,22 „	5,68 „	1,27	„
Kalk	15,30 „	15,05 „	15,18 „	15,18 „	4,39	
Magnesia	0,29 „	0,37 „	0,27 „	0,31 „	0,12	
Natron	— „	9,97 „	— „	9,97 „	2,57	
Kali	— „	1,03 „	— „	1,03 „	0,17	
				100,07		

Rechnet man der Kieselsäure gegenüber Thonerde und Eisenoxyd als R_2O_3, und die übrigen Basen als RO zusammen, so kommt man zu der Annäherungsformel $16\,SiO_3$, $2\,Al_2O_3$, $13\,RO$. Berechnet man den Feuerfestigkeits-Quotienten nach Bischof und nach der Formel

$$a\,(R_2O_3\;b\,SiO_3)\;RO,\ \text{d. i. } 0{,}156\;(Al_2O_3,\;7{,}62\;SiO_3)\;RO$$

so ergiebt $\frac{0{,}156}{7{,}26} = 0{,}021$ Feuerfestigkeitscoëfficient, was die Leichtschmelzbarkeit des Gemisches genügend documentirt. Verf. hat hier entgegen den Ansichten Bischof's beim Thon das Eisenoxyd zur Thonerde gerechnet, während Bischof es als FeO zu RO setzt, da in dem bräunlichen Glase aller Wahrscheinlichkeit nach Eisenoxyd vorhanden ist, und das Eisenoxydul durch den Zusatz von Mangansuperoxyd jedenfalls in Eisenoxyd übergeführt wird. Das spec. Gewicht des krystallisirten Glases ist 2,656 — 2,660 gefunden worden (Wasser bei 15° C. = 1).

Das amorphe Glas ergab dagegen folgende nur wenig abweichende Zusammensetzung:

	a	b	c	im Mittel	Sauerstoff	
Kieselsäure	59,54 Proc.	59,55 Proc.	58,90 Proc.	59,33 Proc.	31,62 Proc.	
Thonerde	7,69 „	— „	7,68 „	7,69 „	3,18	„
Eisenoxyd	1,82 „	— „	1,96 „	1,89 „	0,56	
Manganoxydul	5,87 „	6,87 „	6,16 „	6,30 „	1,42	„
Kalk	14,28 „	13,98 „	14,13 „	14,13 „	4,04	
Magnesia	0,35 „	0,35 „	— „	0,35 „	0,14	
Natron	— „	9,70 „	— „	9,70 „	2,50	
Kali	— „	1,36 „	— „	1,36 „	0,23	
				100,75		

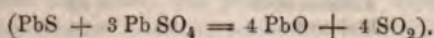
1) H. Schwarz, Dingl. Journ. CCV p. 422.

Die am meisten angenäherte Formel ist $17 SiO_3 + 2 Al_2O_3 + 13 RO$. Es ist augenscheinlich kein wesentlicher Unterschied zwischen beiden Glassorten in der Zusammensetzung vorhanden. Sie verhalten sich wie eine eingetrocknete reine Mutterlauge zu den daraus vorher abgeschiedenen Krystallen. Das spec. Gewicht ist 2,641 — 2,648 gefunden worden, also etwas geringer, als beim krystallisirten Theile, es wäre möglich, dass das krystallisirte und das amorphe Silicat sich analog der krystallisirten und der geschmolzenen Kieselsäure in Beziehung auf ihr specifisches Gewicht verhielten. Verf. macht noch auf den bedeutenden Mangangehalt aufmerksam, der sicher auch als Flussmittel, analog dem Bleioxyd, wirkt. Der starke Gehalt an Kalk bei geringem Alkaligehalte scheint das Krystallisiren zu befördern. Das gefundene Kali rührt vom Zusatz kalihaltiger Gesteine (Feldspath, granitischem Sand etc.) oder von ausgelaugter Holzasche wahrscheinlich her.

Die Eigenschaft des Manganoxyduls als Flussmittel zu dienen, legt es nahe, die Schlacken mancher Hohöfen, welche Spatheisensteine etc. verblasen, als Zuschlag beim Glasschmelzen zu verwerthen. Eine Hohofenschlacke von Praevali in Kärnthen, wo Spatheisenstein von Hüttenberg verschmolzen wird, zeigte sich steinig, grauweiss gefärbt. Sie ergab bei der Analyse als Mittel mehrerer Bestimmungen in 100 Theilen folgende Zahlen:

Kieselsäure	34,76
Thonerde	11,11
Eisenoxydul	0,66
Kalk	37,09
Magnesia	4,60
Kali	0,90

leichtern. Es ist diess genau dieselbe Formel welche die gegenseitige Zersetzung des rohen und gerösteten Bleiglanzes bedingt



$$(PbS + 3\,PbSO_4 = 4\,PbO + 4\,SO_2).$$

Es wäre vielleicht möglich, auf diese Art reinen Bleiglanz in Verbindung mit schwefelsaurem Natron zum Glasschmelzen zu verwenden [1]). Es lohnt sich jedenfalls, statt der bisher zugeschlagenen Holzkohle beim Gebrauch des Glaubersalzes, die Zersetzung durch Bleiglanz zu versuchen. Wenn das Manganoxydul als Flussmittel beim Glasschmelzen in grösserer Ausdehnung Anwendung fände, so könnten die chemischen Fabriken den Chlorbereitungs-Rückstand sehr gut hierfür verwenden, entweder, indem sie durch Neutralisation mittelst kohlensaurem Kalk und längere Digestion damit das Eisen eliminiren und dann das Manganoxydul durch mehr Kalk fällen, oder indem sie zur Fällung eines Theiles die gelbe Lauge der Sodarückstände verwenden. Wenn man nach Weldon überschüssigen Kalk der von Eisen befreiten Manganlauge zusetzt, so entsteht bei der Berührung des Niederschlages mit der Luft Calciummanganit, welche wie der Braunstein zum Entfärben des Glases, in grösserer Menge zugesetzt, zum Violettfärben des Glases Anwendung finden könnte. Durch Zusatz des Schwefelmanganniederschlages lässt sich auch bei starkem Manganzusatze farbloses Glas darstellen.

H. Schwarz [2]) (in Graz) analysirte venetianische Mosaikgläser. Bei einem Aufenthalte in Venedig hatte Verf. Gelegenheit, die berühmte Anstalt für Glasarbeiten von Salviati kennen zu lernen. Später erhielt er eine vollständige, aus fast 500 Stück bestehende Sammlung der dort zum Mosaik verwendeten Glasstäbchen in den verschiedensten Farbennummern. Die Gläser sind sämmtlich, bis etwa auf die dunkelsten, opak, wie es der Effect der Glasmosaik verlangt. Sie sind zu Stäbchen von rechteckigem Querschnitt geformt, die wahrscheinlich aus stärkeren vierkantigen Stäben durch Ausziehen oder Durchziehen durch ein so geformtes Ziehloch in einer stark erhitzten Eisenplatte gebildet werden. Das Glas ist weich und leicht schmelzbar. Etwa $^1/_2$ Zoll lange Stückchen werden nach dem Einritzen mit einer Feile mittelst einer Pincette abgebrochen und nach der Zeichnung neben einander in einen bräunlichen Kitt eingedrückt, der in der Fassung ausgebreitet ist. Nachdem dieser Kitt erhärtet, wird bei der eigentlichen venetianischen Mosaikarbeit die Bildfläche eben geschliffen, während bei der sogenannten byzantinischen Mosaik die Figuren in Relief auf dem Grunde stehen bleiben, die Länge der Stäbchen daher schon beim Einsetzen in den Kitt darnach bemessen werden muss. Die Opacität scheint nach der folgenden Analyse hauptsächlich durch Antimonoxyd hervorgebracht zu werden.

---

1) Baudrimont und Pelouze (Journ. f. techn. u. ökonom. Chemie XVII p. 264) führten bereits den Bleiglanz in die Glasfabrikation ein. Im Jahre 1857 wurde von mir die Zinkblende zu gleichem Zwecke vorgeschlagen. Vergl. Jahresbericht 1857 p. 193. (R. W.)

2) H. Schwarz, Dingl. Journ. CCV p. 425.

Kieselsäure	64,70
Thonerde	2,00
Eisenoxyd	0,54
Antimonoxyd	5,92
Bleioxyd	9,76
Kupferoxyd	1,32
Kalk	3,04
Kali	2,05
Natron	9,98
	99,31

Es ist also ein Bleioxyd-Kalk-Natronglas, welches durch Antim opak gemacht, durch Kupferoxyd, nicht durch Kobaltoxydul blau gefä Die türkisblauen Gläser sind bekanntlich meist mit Kupferoxyd gefärb ches durchsichtige Gläser grün, undurchsichtige blau färbt. Alle diese B gläser zeigen weniger brillante Farben, als man sie sonst bei ge Gläsern zu sehen gewohnt ist. Diess scheint allen venetianischen Gläs z. B. den Glasperlen von Murano gemeinsam zu sein. Es trägt sicher z künstlerischen Effecte der venetianischen Glasarbeiten wesentlich bei die Farben etwas abgedämpft erscheinen, und hat diess seinen Grund i dort zum Glassatze angewendeten leicht schmelzenden, aber gelblich gef Eisenoxyd haltenden Sande. Den harmonischen Effect der alten Glasg erhält man jetzt erst wieder, seitdem man unreinere grünliche Glä Unterlage der farbigen Gläser benutzt. Was Künstler gebrauchen k deckt sich keineswegs mit dem, was die Technik in ihren vollkomm Producten liefert. Eine weitere Verfolgung dieser Arbeit behält sich

schon Cadet und nach ihm Pelouze zeigte, als feines Pulver mit Wasser und Kohlensäure behandelt; selbst die besten Gläser zersetzen sich in diesem Falle und verlieren ihre Basen zum grossen Theil. Auffallend sei das Vorkommen von Schwefelsäure in den verschiedenen Glassorten des Handels, und dass vor Pelouze kein Chemiker auf dasselbe aufmerksam geworden ist, da doch die Schwefelsäure mit grosser Leichtigkeit sowohl in der Natronschmelze, als auch in der Lösung mittelst reiner Flusssäure nachgewiesen werden kann. Bei der Fensterglas-Fabrikation werden die fertigen Cylinder in den Streckofen gebracht, um sie flach zu machen, zu strecken. Bei dieser Operation bleibt die eine Seite der Tafel fortwährend auf der vollkommen ebenen Seite des Strecksteines liegen, während die andere Seite der Hitze des Streckfeuers preisgegeben ist. Bei dieser andauernden Einwirkung des Feuers verändert sich die Oberfläche des Glases; sie wird reicher an Kieselsäure und verliert etwas an Alkali. Enthält die betreffende Glassorte ansehnliche Mengen von Schwefelsäure, so verflüchtigt sich bei dieser Operation auch von dieser ein kleiner Theil und lagert sich, an das Alkali gebunden, als feiner grauer Ueberzug nebst etwas Russ im Kühlcanal auf den frischen Glastafeln ab, denselben ein mattes trübes Ansehen ertheilend. — In einigen Glasfabriken ist es üblich, die gestreckten Scheiben, bevor sie in die Schneidstube gebracht werden, zu waschen. Das Wasser nimmt hierbei sämmtliche Salze und Unreinigkeiten, welche sich auf der Oberfläche abgelagert hatten, auf. Siegwart benutzte ein solches Waschwasser, welches zum Waschen von 2000 Quadratfuss gedient hatte, um darin die Menge Schwefelsäure zu bestimmen, welche sich während dem Strecken auf den Scheiben abgesetzt hatte. Dieses Waschwasser war vollständig rein eingefüllt worden und enthielt nach dem Waschen der Scheiben 27,3 Grm. schwefelsaures Natron, auf 1 Quadratfuss Glas also 0,01365 Grm. Das Vorhandensein von Schwefelsäure kann man auf sogen. schwitzendem Glase leicht nachweisen. So legte Siegwart eine zum Blindwerden stark geneigte Fensterscheibe in einen feuchten reinen Raum, und schon nach einigen Tagen war die Oberfläche des Glases mit einem leichten Anfluge von Krystallisation bedeckt (blind). So oft auch dieser Versuch mit der frisch gereinigten Scheibe wiederholt wurde, zeigte sich jedesmal Krystallisation, namentlich auf derjenigen Fläche der Scheibe, welche während dem Strecken direct mit dem Stein in Berührung gewesen war. Die obere kieselsäurereichere Schicht des Glases dagegen zeigte ausser grösserer Widerstandsfähigkeit gegen Atmosphärilien, grössere Härte und viel schönern Glanz. Dieses Verhalten zu kennen, ist für die Praxis von Wichtigkeit, weil diejenigen Scheiben, deren Strecksteinseite bei Bauten gegen Aussen gekehrt ist, viel mehr unter den schädlichen Einflüssen der Witterung zu leiden haben und bedeutend leichter blind werden. — Entfernt man an einem frischen Glase die härtere Seite durch Abschleifen und nachheriges Poliren, so verhalten sich beide Glasflächen in Bezug auf Erblinden ganz ähnlich und man erhält in einem feuchten Raume schon nach einigen Tagen hinreichend Substanz, um nachweisen zu können, dass in den ausgeschiedenen Krystallen Natron und Schwefelsäure enthalten ist.

Um den Unterschied zwischem frisch polirtem und durch Erblinden au-

temperatur vollständig hinreicht, um jene interessante Erscheinung hervorzurufen. In diesem Falle beginnt das Trübwerden auf der Oberfläche des Scheibchens und schreitet allmälig und gleichmässig gegen die Mitte vor. Die Trübung beginnt nun auch auf der untern Fläche und kommt der obern Fläche gleichmässig entgegen. Unterbricht man in diesen Moment den Vorgang, so bemerkt man auf dem Bruche dieses Scheibchens drei verschiedene Schichten, welche oben und unten milchweiss undurchsichtig, und in der Mitte klar und durchsichtig sind. Auffallend ist zugleich, dass zwischen den einzelnen Schichten die Cohäsion nur noch schwach ist, in Folge dessen sie sich leicht von einander trennen lassen. Dieses Trübwerden („Entglasen") beruht auf einer physikalischen Veränderung, auf einer Krystallisation des Glases, betrachtet man die ersten weissen Punkte, welche wie Sandkörnchen aussehen, mit dem Mikroskop, so zeigt sich ein starker weisser Kern, um welchen sich, hauptsächlich nach sechs Seiten hin, federförmige haarfeine Kryställchen anlegen, um mit selbem ein äusserst zartes sechsseitiges Krystallgefüge zu bilden. Es ist dies die Krystallbildung, welche Siegwart hauptsächlich in Fensterglas beobachtete. Anders aber sehen die Krystalle in grösseren Glasmassen aus. In dunklem Weinflaschenglas entstehen vorzugsweise runde, dem Kapuzinerkressensamen ähnliche, dem hexagonalen System angehörige Körperchen, während sich im sogen. halbweissen Glase prachtvoll ausgebildete Kreuzchen, dem tesseralen System angehörig, bilden. Die einzelnen Krystalle lagern sich in hinreichender Temperatur an einander, Neubildungen schieben sich fortwährend dazwischen und das Glas wird in eine trübe porcellanähnliche Masse verwandelt, welche Réaumur als Ersatz für Porcellan zur Fabrikation von Gefässen aller Art verwenden wollte, jedoch ohne Erfolg. Die Frage, wie diese Krystalle entstehen, beantwortete Pelouze nach zahlreichen Versuchen dahin, dass die Krystalle durch einen Ueberschuss von Kieselsäure im Glase hervorgebracht werden. Bontemps dagegen behauptet, dass die Krystallisation vom Kalke herrühre. Erstens meint er, wissen die Glasfabrikanten sehr wohl, dass das Rauhwerden des Glases durch Verminderung des Kalkes sich vermeiden lasse, ferner sei die Kieselsäure durch die hohe Hitze eines Knallgasgebläses selbst zu einem klaren Gase zu schmelzen, und schliesslich erwähnt er, dass Pelouze zu seinen Versuchen ein sehr kalkreiches Glas benutzt habe, daher auch hierbei der Kalk die Krystallisation habe bewirken können. Allerdings ist es Thatsache, dass die stark kalkhaltigen Gläser sehr leicht entglasen, aber andererseits ist es auch bekannt, dass zu dem Reaumur'schen Porzellan mit Vorliebe an Thonerde und Kieselsäure reiche Glassorten verwendet wurden, und dass hauptsächlich diese rasch und mit schönem Bruch entglasen. Ueberhaupt meint Siegwart, dass es unter bestimmten Umständen möglich ist, sowohl mit Kieselsäure als mit Kalk oder anderen Oxyden krystallisationsfähiges Glas herzustellen.

Weit interessanter als die Umstände der Bildung von entglastem Glase, ist die Zusammensetzung dieser Produkte. Dumas führt z. B. folgende Resultate an:

	Klare Glasmasse.	Krystallisirter Theil.
Kieselsäure . . .	64,7	68,2
Thonerde . . .	3,5	4,9
Kalk	12,0	12,0
Natron	19,8	14,9

Er behauptet hiernach, dass sich bei der Entglasung ein Theil des Alkaligehaltes verflüchtige. Siegwart glaubt jedoch annehmen zu müssen, dass Dumas zwei verschiedene Glassorten vor sich hatte, oder dass er ein Stück untersuchte, dessen krystallisirte Seite während dem Entglasen nach aussen gelegen und folglich der zersetzenden Einwirkung der hohen Temperatur preisgegeben war. Siegwart hat bei seinen Untersuchungen nie eine merkliche Differenz zwischen krystallisirter und unveränderter Glasmasse gefunden.

Glasgespinnste[1]). Das österreichische Handelsministerium richtet gegenwärtig einen Lehrcursus für Glasspinnerei in den böhmischen Glasbezirken ein. Dies giebt dem „Ungar. Actionär" Veranlassung zu einer Mittheilung über Glasspinnerei, deren Daten von Herrmann[2]) (Sectionsrath im österreichischen Handelsministerium) herrühren. Wir entnehmen daraus folgendes: Die neuesten Fortschritte in der Glasspinnerei sind dem Wiener Fabrikanten Brunfaut, der schon in den 50er Jahren seine Kunstfertigkeit im Spinnen auch in Pest producirt, zu verdanken. Er gelangte nach vielen Versuchen zu einer Composition, welche jederzeit gelocktes oder gekraustes Glasgespinnst erzeugt. Die gekrausten Glasfäden übertreffen an Dünne nicht nur die feinste Baumwolle, sondern sogar die einfachen Cocon-

Oberfläche lassen sich durch Waschen in gewöhnlichem Wasser leicht entfernen. Das Glasgespinnst ist ferner unentzündlich und unverbrennlich, wodurch es bei der Verwendung als Stoff zu Oberkleidern für Frauen besondern Werth erhält. Glasstoffe halten ungemein warm, wärmer als Baumwolle oder Schafwolle. Dabei sind sie von höchst geringem Gewichte. Als Stoff zu Schleiern ist das Glasgespinnst sehr geeignet, indem es die feinen Staubtheilchen, welche stets in der Luft herumschweben, von den Athmungsorganen abhält. Aber noch ist erst der Anfang gemacht. Noch hängt Erzeugung des Gespinnstes von der Zusammensetzung des Glases ab, welche das Geheimniss eines einzigen Mannes der Welt ist (aber doch ohne grosse Schwierigkeit zu ermitteln sein dürfte; die Red.). Noch ist bei dem Spinnen die Geschicklichkeit des Spinners die Hauptsache, so dass dasselbe noch der Zukunftstechnologie angehört. Doch muss sich die gehörige Organisation finden lassen, durch welche die Glasspinnerei zu einem volkswirthschaftlich bedeutenden Industriezweige heranwächst. Was noch die Technik betrifft, so ist zu erwähnen, dass ein Rad bei einem Umfange von fünf Ellen in der Minute 2000 Meter spinnt. Die Arbeit des Spinnens ist sehr anstrengend, erfordert ununterbrochene Aufmerksamkeit und ermüdet besonders die Augen. Das Loth Glasgespinnst wird zum Preise von 2 fl. ö. W. berechnet. Die Glasgespinnsterzeugnisse haben folgende Preise:

Beduinquasten	fl.	1. —	bis	fl.	1. 50
Adlerfedern	,,	—. 80	,,	,,	3. —
Straussenfedern . . .	,,	1. —	,,	,,	6. —
Bouquets	,,	1. 70			
Manschetten	,,	2. 50			
Damencravatten	,,	1. 50			
Kragen	,,	1. —	bis	fl.	5. —
Herren-Ballcravatten .	,,	2. —	,,	,,	3. —
Uhrketten	,,	—. 50	,,	,,	2. —
Coiffures	,,	3. —	,,	,,	10. —
Kleidergarnituren . . .	,,	—. 80 pro Elle			
Damenjäckchen	,,	—. 25—40			
Damenhüte ganz aus Glas	,,	10. —	bis	fl.	30.

Als Vorsichtsmassregeln gegen den schädlichen Einfluss des Quecksilbers auf die Arbeiter in den Spiegelbelegereien hat man bekanntlich Schwefelblumen empfohlen. [1]) A. Merget [2]) (Professor der Physik in Lyon) bemerkt nun, die Wirksamkeit des Schwefels hänge sehr von der Grösse der Verdunstungsfläche desselben ab, und nach einem von ihm angestellten Versuche müsse er schliessen, dass das gleichzeitige Einathmen der Schwefel- und Quecksilberdämpfe wenigstens kleinen Thieren mehr schädlich als vortheilhaft sei. Bei diesem Versuche wurden zwei möglichst gleiche Vögel genommen, und jeder derselben unter eine über Quecksilber gestürzte Glocke gebracht, indem man für fortwährende Erneuerung der Luft unter derselben sorgte; die eine der Glocken war im Innern mit Schwefel-

1) Vergl. Jahresbericht 1869 p. 517.

2) A. Merget, Annal de chim. et de phys. (a) XXV p. 121; Dingl. Journ. CCIV p. 51; Chem. Centralbl. 1872 p. 276; Deutsche Industrieztg. 1872 p

blumen bepudert: der Vogel, welcher in dieser Glocke enthalten war, starb nun gerade zuerst, und in der Glocke hatten sich ekelhafte Gerüche, nach Merget Producte der Einwirkung der Schwefeldämpfe auf die durch die Respiration und Transpiration entstandenen organischen Substanzen, entwickelt. Merget giebt zu, dass dieser Versuch mit grösseren Thieren wiederholt werden musse, bevor man aus demselben Schlusse auf den Menschen ziehen könne; aber schon der Umstand, dass man genöthigt sei, dem Schwefel eine sehr grosse Verdunstungsfläche zu geben, mache denselben in der Praxis schwierig anwendbar, und wenigstens in dieser Hinsicht durfte ihm das Chlor vorzuziehen sein. Man braucht nämlich nach Merget nur etwas Chlorkalk in einem mit Quecksilberdämpfen inficirten Zimmer auszubreiten, damit letztere verschwinden; das Quecksilber verbindet sich dabei mit dem Chlor der aus dem Chlorkalk abdunstenden unterchlorigen Säure und geht in Quecksilberchlorür oder Calomel über. Dieses Calomel, welches vollkommen unschadlich sei, wenn es in kleinen Dosen durch die Verdauungswege absorbirt werde, wäre vielleicht ziemlich nachtheilig, wenn es im Zustande eines unfühlbaren Pulvers durch die Athmungswege in den menschlichen Körper gelangen würde; diese Frage könne nur durch Versuche entschieden werden. Einstweilen könne man aber schon jetzt das Chlor benutzen, um die Quecksilberarbeiter einigen der Vergiftungsursachen zu entziehen. Bei diesen Arbeitern sei die Haut aller Körpertheile, besonders aber diejenige der Hände, stark mit Quecksilber imprägnirt, und dieses Metall bleibe nach wiederholten Waschungen mit blossem Wasser noch zurück, während es durch Waschen mit schwach chlorhaltigem Wasser schnell beseitigt werde; letzteres soll man daher in den Spiegelfabriken zum Reinigen des Körpers aus-

ganze innere Glasfläche verbreitet. Seine Bildung ist in kurzer Zeit beendet (ungefähr bei 55—60°); zuerst, wenn er noch dünn ist, sieht er schwärzlich aus; er bekommt jedoch, in dem Maasse als die Ausscheidung weiter fortschreitet, immer mehr Glanz, bis er zuletzt die schönste Silberfläche zeigt. Jetzt ist es Zeit, den Gegenstand aus dem Bade heraus zu nehmen und von dem Inhalte zu entleeren, da ein längeres Verbleiben desselben im Gefässe der Reinheit des Spiegels schädlich ist. Die letzten Antheile entfernt man durch Ausspülen mit destillirtem Wasser.

Mineralische Baumwolle. In einer der letzten Versammlungen des *Franklin Institute* in Philadelphia zeigte Coleman Sellers[1]) eine Probe von einem auf neuem Wege gewonnenen Material, welches eine nützliche Anwendung in der Industrie gestattet. Das Produkt besitzt im Allgemeinen das Ansehen von Baumwolle, anstatt deren es ohne Zweifel in gewissen Fällen mit Vortheil verwendet werden kann; bei genauerer Untersuchung gleicht es aber mehr gesponnenem Glase, was es in der That ist. Man erhält es, indem man einen Dampfstrahl durch einen Strom flüssiger Schlacke treibt, wodurch dieselbe in die feinsten Fäden geblasen wird, welche manchmal eine Länge von zwei oder drei Fuss haben. Diese Fäden, obgleich etwas elastisch, lassen sich leicht in viel kleinere zerbrechen, und da die Farbe derselben weiss ist, so hat eine compacte Masse davon das Ansehen der Baumwolle. Das sehr bedeutende Nichtleitungsvermögen des Materials für die Wärme, sowie der Umstand, dass es eine grosse Menge Luft in seinen Zwischenräumen zurückhält, dürften es zur Benutzung als nichtleitende Umhullung für Dampfkessel und Dampfröhren sehr geeignet machen, und über seine Verwendbarkeit zu diesem Zwecke werden gegenwärtig Versuche angestellt. (Selbstverständlich geben wir vorstehende „amerikanische" Notiz mit allem Vorbehalt. D. Red.)

B. *Keramik.*

C. Bischof[2]) hat seine werthvollen Arbeiten über die Dinassteine[3]) fortgesetzt und sich mit der pyrometrischen Bestimmung derselben, sowie des als Rohmaterial verwendeten Dinas-Sandsteines befasst.

1. Weisser Dinasstein (*Square Brick*) mit einem geringen Kalkzusatz. Ist von weisser Farbe mit einem Stich in's Gelbliche und nur hier und da zeigen sich dunklere Flecke. Aeusserlich wie mit einem Guss gleichmässigst überzogen, gleichsam kandirt, scharfkantig, compact und fest. — Kleine Risschen sind nur wenig zu bemerken. — Erst durch mehrmaliges, kräftiges Schlagen mit dem Hammer ist der Stein in Stücke zu bringen.

---

1) Journ. of the Franklin Institute 1871 Dec. p. 361; Dingl. Journ. CCIII p. 154; Polyt. Centralbl. 1872 p. 398.

2) Bischof, Dingl. Journ. CCV p. 121; Deutsche Industriezeit. 1872 p. 343.

3) Jahresbericht 1871 p. 486 (Frühere Literatur über die Dinassteine: Jahresbericht 1862 p. 380 und 703; 1866 p. 337; 1870 p. 318.)

Der Bruch hat das eigenthümliche, zuckerartige Ansehen und zeigt eine feinkörnige, weisse, kaum hellgelbliche, vielfach löcherige Grundmasse mit vereinzelten röthlichen Flecken, in welcher gröbere, weisse oder grauliche Sandsteinstückchen bis zur Grösse einer halben Erbse, und wenig grössere, eingebettet liegen. Die Grundmasse bildet mit den gröberen Theilen ein völliges Continuum, ein inniges Conglomerat. — Der Preis ist loco Swansea 100 Shilling pro tausend Stück.

Pyrometrische Bestimmung. Bruchstücke des Steines annähernder Platin-Schmelzhitze ausgesetzt: sind unglasirt, die gröberen Körner sind unverändert. Die Grundmasse erscheint jedoch, wie in Oel eingetaucht (ölig), sonst zuckerartig, körnig. Wird der Stein als Ganzes pulverisirt und in einer Achatschale feinst zerrieben demselben Hitzegrade unterworfen, so zeigt sich die Probe matt, ist weiss und ohne Flecke, körnig und staubt ab beim Schaben mit dem Messer. Ebenso Stücke des Steines wie von dem feinsten Durchschnittspulver völliger Platin-Schmelzhitze ausgesetzt tritt die verschiedene Erweichung zwischen Grundmasse und den groben Körnern mehr hervor. Erstere bildet eine bimsteinähnliche, wie mit Oel getränkte Masse; letztere sind fast unversehrt und zeigt deren Bruchfläche eine kaum beginnende Verdichtung. Das feinste Durchschnittspulver ist aussen ohne Glanz, wenn auch ein öliges Ansehen beginnt. Der Bruch erscheint verdichtet, ist ziemlich fest; staubt noch ab beim Schaben mit dem Messer.

Rother Dinasstein ohne Kalkzusatz und besonders angefertigt für Siemens'sche Oefen und Bessemer-Stahlschmelzöfen. Der Stein ist von rother Färbung mit dunkleren Flecken.

[redacted]

sind darunter durchscheinende Quarztrümmer, reine Sandsteinstückchen wie gelb, röthlich und unrein gefärbte. — Braust mit Säure übergossen wenig merklich. Der Säureauszug zeigt eine deutliche Kalkreaction. — Giebt, mit Wasser angefeuchtet, eine bindende und formbare, cementähnliche Masse, welche bald lufthart wird. — Der Preis ist loco Swansea 1 Pfd. Sterl. pro Tonne.

Pyrometrische Bestimmung. In annähernder Platin-Schmelzhitze: So zur Probe geformt ist glasirt, innen löcherig-höhlig mit schmutzigfarbenen, ausgeflossenen Stellen. Vorher feinst zerrieben (die ganze Masse) ist ölig, fest, staubt nicht beim Schaben mit dem Messer.

In völliger Platin-Schmelzhitze; theilweise gänzlich zerflossen zu einer glänzenden, farbigen Schlacke, zu einer homogenen, glänzenden, löcherigen Masse erweicht.

4. Rohmaterial, woraus die Dinas-Bricks etc. dargestellt werden. Besteht nach den vorliegenden Handstücken aus einem grauen, feinkörnigen Sandstein von grosser Gleichmässigkeit in Ansehen und Farbe. Der Stein ist recht fest und hart, splittert ab mit unvollkommen muschligem Bruche und einem hornähnlichen Durchscheinen an den dünnsten, theils splitterig sich ablösenden Theilen und Kanten.

Pyrometrische Bestimmung. In annähernder Platin-Schmelzhitze: Bruchstücke des Sandsteines sind äusserlich mit einem ganz leisen Schmelz überzogen und mit feinsten schwarzen Pünctchen übersäet. Der Bruch ist nicht glänzend, mürb und körnig. Feinst pulverisirt und daraus Proben geformt ist grau gefärbt, zeigt feinste schwarze Pünctchen, staubt aber ab beim Schaben mit dem Messer.

In völliger Platin-Schmelzhitze: feinster Schmelz hat nur wenig zugenommen; die schwarzen Pünctchen erscheinen davon aufgenommen. Der Bruch zeigt kaum eine Verdichtung; feinste Flusspünktchen, nur unter der Lupe zu bemerken. Der Bruch giebt eine gelblich gefärbte, feinstporige Masse. Ist ziemlich fest. Staubt ab beim Schaben mit dem Messer.

Geprüft nach der früher beschriebenen Methode, ist die Strengflüssigkeit = nahezu 100 zu setzen, d. h. gleich dem *besten bekannten* natürlichen Kieselmaterial.

Gemäss vergleichender qualitativer Prüfung der drei Fabricate, wie des Rohmateriales, resp. gleiche feinstgepulverte Mengen mit Salzsäure oder Schwefelsäure längere Zeit digerirt, wurde gefunden: Am freiesten von Eisen ist der weisse Dinasstein, während der rothe, das Cement wie der Sandstein, eisenhaltiger sind. Am eisenhaltigsten erschien darunter der rothe Dinasstein, welcher aber zum vollständigen Ausziehen des Eisens ein längeres, andauerndes Erhitzen abwechselnd mit concentrirter und verdünnter Schwefelsäure, unter Zusatz von chlorsaurem Kali, erforderte, während für die übrigen ein Digeriren mit Salzsäure genügte. Bei der quantitativen Bestimmung fand Verfasser in dem rothen Dinasstein 1,10 Proc. Eisenoxyd, in dem weissen Dinasstein aber nur 0,5 Proc. Dagegen erwies sich am bei weitem kalkreichsten der weisse Dinasstein. Die quantitative Bestimmung ergab 2,07 Proc. Kalk. Merklich Kalk zeigte das Cement, weniger der rothe Dinasstein wie der Sandstein. Diese Resultate sprechen in Uebereinstimmung mit den unten angeführten Analysen englischer Quarzziegel dafür, dass man in England resp. Schottland bei Anfertigung der Dinasziegel aus dem wenig kalk- wie wenig eisenhaltigen Rohmaterial, einerseits Kalk zusetzt, bald aber auch, wie die

Bezeichnung des Fabricanten schon ausspricht, den Kalk nicht anwendet und dafür wohl Eisen substituirt. Unter den vorstehenden Fabricaten und Materialien ist demnach der weisse Dinasstein von der hervorragendsten Schwerschmelzbarkeit, fast gleich derjenigen des Rohmateriales; entschieden tiefer stellt sich die des rothen, mehr eisenhaltigen, und noch geringer die des Cementes. Die schon länger anerkannte und bewährte Güte der englischen Dinassteine erster Qualität hat zunächst ihren Grund in dem so äusserst strengflüssigen und verhältnissmässig so reinen Rohmaterial, wie die vorliegenden Handstücke zeigen, wozu, was anzuerkennen, eine Bearbeitungsweise kommt, welche als vollendet zu bezeichnen ist. Hinsichtlich gleichzeitiger Erfüllung der beiden Bedingungen: grösste Schwerschmelzbarkeit der Gesammtmasse und äussere, mechanische Festigkeit sowohl der Steine als solche, wie in ihrem Verhalten im Feuer, stehen, soweit bei uns dieser Industriezweig in fabrikmässigem Betriebe und im Handel bekannt ist, noch immer bis jetzt die besten englischen den besten deutschen Dinasfabricaten als Muster voran.

W. Michaëlis[1]) lieferte eine Analyse eines Ziegelthones aus der Grafschaft Labischin, die wir *in extenso* deshalb mittheilen, weil die Arbeit von Michaëlis als eine Musterarbeit betrachtet werden kann, die in ähnlichen Fällen, wo es sich um die Analyse von Thonen handelt, als Vorbild zu dienen geeignet ist. Der Grad der Feinheit des Thones wurde durch Schlämmen festgestellt. 60 Gramm des lufttrocknen Thones wurden eine Stunde lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers in lebhaftem Kochen erhalten, wodurch eine vollkommen gleichmässige Zertheilung der Masse erreicht wurde; nach dem Erkalten wurde die Masse in den Schlämmtrichter des E. Schöne'schen Schlämmapparates gebracht und dann bei verschiedenen Stromgeschwindigkeiten bis zur jedesmaligen Klärung abgeschlämmt. — Es gingen bei 10 Millimeter Druck im Piezometer des Apparates — entsprechend einer Geschwindigkeit des gerade aufwärts treibenden Wasserstromes von 0,399 Millimeter per Secunde — 54,407 gr. = 90,678 Proc. über. Bei 40 Millim. Druck, entsprechend 0,92 Millim. Secundengeschwindigkeit im Schlämmgefäss gingen über 2,82 gr. = 4,817 Proc. Bei 100 Millim. Druck = 1,49 Millim. Secundengeschwindigkeit im Wasser 1,2 gr. = 2,000 Proc. und bei 600 Millim. Druck = 3,698 Millim. Secundengeschwindigkeit im Wasser 1,05 gr. = 1,750 Proc. Der im Schlämmtrichter verbleibende Rest, bei welchem die organischen Fasern zurückgeblieben waren, wobei 100° getrocknet 0,453 gr. = 0,713 Proc.; durch Glühen wurde sein Gewicht auf 0,428 gr. reducirt, woraus folgt, dass die Menge der organischen Stoffe noch nicht 0,04 Proc. (4 Hundertstel eines Procentes) beträgt. Legt man vollkommen rund gedachte Quarzkörner — Quarz stimmt im specifischen Gewichte mit Thon fast ganz überein — als Vergleichungsmittel zu Grunde —, so würde die Thonmasse bestehen aus 90,678 Proc. von einer bis zu 0,0175 Millim. im Durchmesser sich erhebenden Korngrösse — ca. 36 Millionen dieser Partikelchen würden also mindestens auf einen Kubik-

---

1) *W. Michaëlis*, Notizbl. des deutschen Vereins für Fabrikation von Thonwaaren etc. *1872 p.* 155.

imeter kommen, oder da das specifische Gewicht des Thones und Quarzes ist — erst 14 Millionen dieser feinen Thontheilchen wiegen 1 Gramm, aus 4,807 Proc. deren Korngrösse bis zu 0,0298 Millim. Durchmesser eigt, — aus 2,000 Proc. Masse, deren Korngrösse 0,04 Millim. Durch-ser erreicht, — aus 1,750 Proc., deren Durchmesser 0,072 Millim. er-ıt, und aus 1,713 Proc. von grösserem Korn. — Diesem Befunde nach net das vorliegende Material zu den denkbar feinsten, welche die Natur ietet. Es stand nun zu befürchten, dass ein so plastisches Material eine vierige Verarbeitung in gewissem Sinne involviren könnte, nämlich dass er Thon in hohem Grade zum Reissen incliniren möchte. Versuche, welche er Weise ausgeführt wurden, dass der Thon an sich und mit Sandzusätzen 10 Proc. bis zu 60 Proc., mehr oder weniger steif angemacht, geknetet, hlagen und zu scharfkantigen Steinen geformt wurde, welche alsdann in ırfem Zuge, in der Sonne, im Wasserbade und über Schwefelsäure einem n Austrocknen unterworfen wurden, lehrten aber wider Erwarten, dass Thon in dieser Hinsicht sich ausserordentlich günstig verhält, ein Umstand, wohl nur in der seltenen Homogenität und dem hohen Gehalte an kohlen-em Kalk (ca. 20 Proc.) seine Erklärung findet. Der gelbbräunliche n enthielt im lufttrockenen Zustande 6,249 Proc. Wasser; davon verlor ber Schwefelsäure 2,404 Proc.; im Wasserbade 1,748 Proc.

Die Analyse des Thones gab, für den Zustand bei 100°

Kieselsäure	= 46,672 Proc.
Thonerde	= 13,057 „
Eisenoxyd	= 5,145 „
Manganoxyd	= 0,151 „
Schwefeleisen	= 0,246 „
Kalk	= 11,457 „
Magnesia	= 4,081 „
Kali	= 3,330 „
Natron	= 0,699 „
Kohlensäure	= 10,403 „
Wasser und Spur org. Stoffe	= 4,298 „
Total	= 99,539 Proc.

Der bei 10 Millim. Druck übergeschlämmte, 90,678 Proc. vom Ge-mtthon betragende Antheil zeigte bei 100° getrocknet diese Zusammen-ung — das Eisen ist hier nur als Oxyd in seiner Totalität bestimmt und den Schwefel keine Rücksicht genommen worden.

Kieselsäure	= 45,108 Proc.
Thonerde	= 14,643 „
Eisenoxyde	= 4,537 „
Manganoxyd	= Spur „
Kalk	= 11,675 „
Magnesia	= 3,852 „
Kali	= 3,452 „
Natron	= 0,621 „
Kohlensäure	= 10,649 „
Wasser und Spur org. Stoffe	= 5,796 „
Total	= 100,378 Proc.

Man sieht also, dass auch hinsichtlich der chemischen Constitution der Thon in hohem Grade gleichartig ist, insofern die Zusammensetzung des allerfeinsten Thonschlickers der des Gesammtthones äusserst nahe kommt. Der über Schwefelsäure getrocknete Thon vermochte in einer feuchten Atmosphäre wieder 8,422 Proc. Wasser aufzunehmen. Um möglicher Weise die chemische Constitution des Thones genau ermitteln zu können, d. h., um die dem Silicate zukommende Formel feststellen zu können, wurde der Thon mit sehr starker Schwefelsäure (1 Aequivalent Schwefelsäurehydrat auf 2 Aequivalente Wasser) in zugeschmolzenen Glasröhren 33 Stunden lang bei etwa 250° erhitzt. Selbst bei diesem ca. 50 Atmosphären betragenden Ueberdrucke gelang es aber nicht, das Silicat so vollständig zu zerlegen, dass der solcherart zu gewinnende Rest quarzartiger Kieselsäure frei von Thonerdesilicat war. Es betrug dieser Rest bei dem Gesammtthon 10,597 Proc., bei dem bei 10 Millim. gewonnenen Antheil 5,5C5 Proc. Es war beabsichtigt, auch die Feuerfestigkeit, oder hier richtiger den Grad der Schmelzbarkeit dieses Thones zu bestimmen, jedoch musste in Anbetracht des analytischen Befundes, welcher einen hohen Gehalt an Flussmitteln, besonders Kalk ergab, davon Abstand genommen werden, insofern ohne jeden Versuch dieser Thon zweifellos zu den sehr leicht schmelzigen rechnet; derselbe also sehr leicht in Sinterung zu bringen sein wird und darum mit verhältnissmässig wenigem Brennstoffe eine gut gefrittete, vorzüglich haltbare Waare liefern wird. Zu allen feineren Gegenständen, zu Dachpfannen, Drainröhren und zu Ornamenten ist dieser Thon in hohem Grade qualificirt, er bedarf dazu fast keiner Vorarbeiten mehr als Auswittern und gehöriges Sumpfen. Die Untersuchung lehrte also, dass das vorliegende Material ganz im Einklange mit seinem äussern Habitus ein selten homogenes, von der Natur wundervoll vorbereitetes und in sofern eine lohnende Fabrikation verheissendes darstellt.

G. Mendheim[1]) (in Charlottenburg) beschreibt einen Brennofen für Thonwaaren mit Gasfeuerung und continuirlichem Betriebe. Dieser Aufsatz giebt H. Seger[2]) Anlass zu einem höchst beachtenswerthen Vergleiche der Gasringöfen und der Hoffmann'schen Ringöfen. In beiden Fällen sei auf das Original verwiesen.

Zur Darstellung von Glasschmelzhäfen liess sich Valentin Stenger[3]) in Aschaffenburg ein Verfahren (in Bayern) patentiren, welches in Folgendem besteht. Die Hafenmasse, welche ebenso wie bei dem bisherigen Verfahren aus feuerfester Chamotte und feuerfestem grünem Thon im gepulverten Zustand und in verschiedenem Verhältniss gemengt besteht, wird mit Wasser zu einem mehr oder weniger dickflüssigen Brei angerührt und mittelst einer mechanischen Druckvorrichtung durch Röhren continuirlich in den vollkommen geschlossenen Hafenmodel gedrückt. In diesem Model

1) G. Mendheim, Seger's Notitzblatt für Fabrikation von Thonwaaren etc. 1872 p. 158.
2) H. Seger, ibid. 1872 p. 161.
3) *Valentin Stenger*, Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1872 p. 202; *Deutsche Industriezeit.* 1872 p. 244.

ist der Raum, welchen der fertige Hafen einzunehmen bestimmt ist, mit einem reines Wasser durchlassenden Stoff, wie Filz, dichte Leinwand etc. ausgekleidet. Dieser Filterstoff liegt mit seiner Rückseite auf Kanten des Hafenmodels auf, welche durch verschieden und zahlreich angebrachte Canalirungen gebildet werden. Diese zahlreichen Canälchen stehen mit einander durch Querrinnchen und diese wieder durch Schlitze mit dem Aeussern des Models in Verbindung. Da nun die flüssige Hafenmasse continuirlich in die Hafenform gepresst wird, so füllt sich bald der hohle Raum mit der Hafenmasse vollständig aus und es wird bei fortgesetztem Druck das reine Wasser durch den Filterstoff durchgepresst werden, sich in den rückwärtsliegenden Canälchen sammeln und durch Querrinnchen und Schlitze aus dem Model geführt; bei fortgesetztem Druck wird somit die Masse im Model immer dichter und endlich, nach Maassgabe des angewendeten Druckes, ganz compact. Nimmt man nun den Hafenmodel, welcher zu diesem Behufe entsprechend zusammengesetzt sein muss, auseinander, so ist der Glashafen im fertigen ziemlich trockenen Zustand. Es können auf diese Weise Hafen erzeugt werden, welche, aus dem Model genommen, so fest sind, wie nach bisherigen Methoden erzeugte, schon 2—3 Wochen an der Luft zum Trocknen stehende Glashafen.

Englische Quarzziegel (*Dinas briks*) ergaben bei einer im k. k. Probiramt in Wien[1]) vorgenommenen Untersuchung folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.
Kieselsäure	95,93	96,65	95,20 Proc.
Eisenoxyd	0,48	2,20	2,00 ,,
Thonerde	1,20		
Kalkerde	2,15	0,50	2,30 ,,
Magnesia	0,24	0,14	0,17 ,,
Manganoxydul	Spr.	—	— ,,

Nr. I bezieht sich auf eine aus mehreren Bruchstücken genommene Durchschnittsprobe, Nr. II auf ein aus der Ziegelmasse gelöstes grösseres Quarzstück und Nr. III auf das anscheinend bimssteinähnliche Zwischenmittel. Die Ziegel werden aus Quarzsand unter Zusatz von etwa 1 Proc. Kalk angefertigt, sehr stark gepresst und bei hoher Temperatur gebrannt.

Hick[2]) liess sich eine hydraulische Ziegelpresse (für England) patentiren. Diese Maschine besteht aus einer rotirenden Tafel mit drei Ziegelformen und eben so viel Presscylindern mit den entsprechenden Kolben und Pressstempeln. Diese Tafel rotirt absetzend in der Richtung des Pfeiles, was durch einen losen Ring erreicht wird, welcher so angebracht ist, dass er sich frei um die Tafel drehen kann. Dieser Ring hat drei schräge Einschnitte, welche über drei auf Zapfen an der Tafel angebrachte Frictionsrollen passen. Diesem Ringe wird durch einen kleinen hydraulischen Cylinder,

1) Dingl. Journ. CCIV p. 419; Polyt. Centralbl. 1872 p. 887; Chem. Centralbl. 1872 p. 448; Deutsche Industriezeit. 1872 p. 208.

2) Hick, The Engineer 1872 January p. 5; Dingl. Journ. CCIII p. 427; Polyt. Centralb. 1872 p. 285.

welcher in der Figur nicht zu sehen ist, eine hin und hergehende Beweg ertheilt; die Einschnitte des Ringes sind so gestaltet, dass sie bei ein Vorgange des Kolbens die Tafel um ein Drittel der Umdrehung vorwä bewegen, während beim Rückgange des Ringes die auf den Rollen auflieg den schrägen Flächen derselben ein Emporsteigen des Ringes bewirken, i dem die Tafel gleichzeitig durch eine Sperrklinke festgehalten wird, die einen von drei passend angebrachten Einschnitten eingreift. Die Aufwä bewegung des Ringes bewirkt eine Stellung der Steuerungsventile zum lassen des Wassers in die arbeitenden Theile der Maschine. Diese arbeiten Theile bestehen aus direct wirkenden Kolben mit Pressstempeln, an welc die entsprechenden Pressplatten angebracht sind, und Cylindern, worin ers durch hydraulische Lederpackung wasserdicht schliessen. Die Wirkung d Maschine ist folgende: Nachdem die eine Form aus einem oberhalb d Tafel liegenden Rumpfe oder Thonschneider mit Lehm gefüllt worden i wird die Tafel um eine Drittelsdrehung vorwärts geführt, so dass die gefü Form der Presswirkung zweier Kolben ausgesetzt wird, die durch beson Presscylinder bewegt werden, deren einer oberhalb, der andere unterhalb d Tafel angebracht ist. Diese Cylinder sind beide mit dem Bette der Masch zusammengegossen. Indem so der Ziegel von oben und unten Druck erfä wird er sehr wirksam gepresst. Das Niederfallen des Ringes schliesst d Einlassventile und öffnet das Auslassventil, und die Presskolben werden w der in ihre anfängliche Stellung — frei von der Tafel — zurückgeführt, dass sich diese wieder um einen Drittelsumgang weiter drehen kann, wodu die Form, welche den gepressten Ziegel enthält, über einen anderen Stem zu liegen kommt, dessen Cylinder in dem Bette der Maschine angebracht is Dieser heisst der Abnehmestempel, da er den fertigen Ziegel aus der Ta heraus drückt. Gleichzeitig wird auch eine neugefüllte Form dem Presskolb dargeboten und die leere dritte Form mit Thon gefüllt. Es gehen also all drei Operationen, das Füllen, Pressen und Abnehmen, stets gleichzeitig v sich, und bei jeder Umdrehung der Tafel werden drei Ziegel geliefert. Di Rückwärtsbewegung aller Kolben wird durch Wasserdruck bewirkt, welch constant in einem ringförmigen Raume wirkt, den die Kolbenstangen ob halb der Kolben in den Cylindern übrig lassen, so dass, wenn der Dru von der vollen Hinterseite der Kolben abgesperrt wird, das auf die Rin flächen wirkende Wasser die Kolben zurückdrückt, und das hinter den Kolb enthaltene Wasser in das Ausflussrohr strömen macht, wodurch alle Kolb und Presstempel in ihre Ausgangsstellung gelangen. Zur Regulirung d Kolbenhübe sind Stellmuttern angebracht, so dass man Ziegel von gen gleicher Stärke erlangt. Die Canäle zur Zuleitung des Wassers nach d verschiedenen Cylindern sind in den Gussstücken ausgespart. Diese Maschi scheint verschiedene Vorzüge zu besitzen, welche sie der Beachtung aller l der Ziegelfabrikation Interessirten empfehlen.

In den Vereinigten Staaten Nordamerika's hat man sich den letzten Jahren vielfach mit der Erzeugung künstlicher Stei beschäftigt und es sind seit dem Jahre 1868 über 20 Patente auf neue D stellungsmethoden ertheilt worden, die zum Theil allerdings von sehr fr

h oder offenbar völlig unbrauchbar sind. Die hauptsächlichsten sind folgende.

haeffer in Elizabeth, Neu-Jersey (1868). Ein Gemisch von nt und 3 Thln. Sand wird mit verdünnter Schwefelsäure (100 er auf 2 Thle. Säure) angerührt und unter starkem Druck gepresst. werden 2 Tage lang an der Luft getrocknet, 12 Stunden lang in chwefelsäure (100 Thle Wasser auf 3 Thle Säure) eingelegt und ocknet.

Hutchins im Ann Arbor, Michigan (1869). 1 Thl. Harz, gelaugte Asche, 4 Thle. Sand, $^1/_8$ bis $^1/_4$ Thl. Leinöl werden in el unter gutem Zusammenrühren erhitzt und in Formen gegossen.

Vestermayer in Chicago (1869). 2 Thle. Portlandcement, nd und 1 Thl. Schlacke werden trocken zusammengemischt und einer wässerigen Eisenvitriollösung befeuchtet. Der entstehende tel wird in Formen gepresst, 2 Wochen lang an einem warmen Ort t, dann 24 Stunden lang in Wasser gebracht und endlich 4 Wochen ocknet.

Meyer in Canton, Ohio (1869), will Marmor in folgender Weise en. 3 Thle. Leinöl, $1^5/_8$ Thle. Dammarharz, $^3/_8$ Thle. Jodkalium, Harz und $^1/_2$ Thl. venetianischer Terpentin werden in einem Kessel er erhitzt, filtrirt, mit 6 Thln. gelöschtem und ungelöschtem Kalk und nochmals unter gutem Umrühren erhitzt. Diese Masse wird dann geschlemmter Kreide zu einem steifen Kitt, ähnlich wie Glaserkitt, geder dann beliebig gefärbt wird. Um marmorähnliches Aussehen heringen, werden verschieden gefärbte Massen durcheinander gearbeitet.

Coignet in Paris (1869). 10 Thle. ungelöschter Kalk werden —4 Thln. Wasser in einer Mühle sorgfältig vermahlen, dann mit 40 Thln. trocknem Sand, auch wohl mit $2^1/_2$—10 Thln. hydraulischem t, versetzt und nochmals kräftig zusammengemahlen. Schliesslich wird asse in Formen gepresst. — Gleichzeitig liess sich Coignet ein s Verfahren patentiren, nach welchem hydraulischer Cement mit r zu einem dicken Teig gemahlen, dieser mit feinem Sand versetzt, wieder gemahlen und endlich mit der zwei- bis vierfachen Menge Sand tzt wird.

A. Quesnot in Bloomington, Illinois (1869). 2 Thle. hydraulischer , der mit einer Lösung von Alaun in der 15fachen Menge Wasser geht ist, 10 Thle. Sand und 1 Thl. Cement, unter Zusatz von Alaunlösung eit nöthig, werden in Formen gepresst und nach 24 Stunden herausgenmen. Die Steine sind nach 14 Tagen gebrauchsfertig, werden aber erst der Zeit hart. Zur Nachahmung von farbigem Marmor werden hydrauk und Marmor trocken gemengt und mit Alaunlösung und geeigstoffen versetzt; verschieden gefärbte Massen werden dann unvollr gemengt und in Platten zerschnitten.

istrieztg. 1872 p. 213.

H. A. Garvey in Memphis, Tennessee (1869), will sogen. Lith marlit dadurch herstellen, dass er 16 Lit. Wasser, $^1/_4$ Lit. Leimwasser u $^1/_8$ Kilogr. gepulverten Borax zu so viel Gyps zusetzt, dass ein für d Pressen geeigneter Teig erhalten wird. Durch Einrühren von Farbstoff mit einer Kelle wird das marmorähnliche Aussehen hervorgebracht.

J. Schellinger in New-York (1869). 4 Thle. grober Sand u 1 Thl. Cement, wozu auch noch Kies, Steine etc. gesetzt werden könne werden mit Kalkwasser angerührt, die Masse wird in eine Form gebrach wo auf ihre Oberfläche eine ca. $^1/_4$" dicke Schicht aus 2 Thln. feinem San 1 Thl. Cement und 1 Thl. trockenem metallischem Farbpulver gebrac wird. Soll der Stein auf der Oberfläche verziert sein, so wird das en sprechende Muster auf den Boden der Form eingelegt, und darauf die zulet erwähnte Deckmasse aufgebracht. Ist der Stein beinahe trocken, so wird auf der Oberfläche mit einer dünnen Wasserglaslösung gewaschen. (Dera tige Fliesse sind neuerdings in mehreren Strassen von New-York gelegt word und haben sich bis jetzt gut bewährt.)

J. Ordway in Jamaica Plains, New-York (1870). 30 Thle. Quar sand und 1 Thl. Bleioxyd mit 10 Thln. Wasserglas, wenn nöthig unter Z satz geeigneter Farbstoffe, werden in Formen gepresst und dann 2 Stund lang der Rothgluth ausgesetzt.

S. Sorel in Paris (1870). Magnesit (natürliche kohlensaure Ma nesia) wird 24 Stunden lang in einem Ofen zur Rothgluth erhitzt, dann g pulvert, mit Sand, Kies, Marmorabfällen und dergl. oder Baumwolle, Wol und anderen Faserstoffen, je nach dem gewünschten Resultate, im Verhältni

saure Kalk seine Kohlensäure verliert, und dann feingepulvert. Derartige Steine sollen den sogen. Portlandsteinen sehr ähnlich und noch härter sein.

Preisfrage.

Der niederösterreichische Gewerbeverein schreibt die grosse goldene Medaille als Preis für die Fabrikation von Metall-Schmelztiegeln aus feuerfestem Materiale aus und müssen zur Erlangung des Preises folgende Bedingungen erfüllt werden:

1. Alle Materialien, welche zur Fabrikation von Tiegeln benutzt werden, müssen inländischen Ursprungs sein und die Bezugsquellen der Prüfungscommission bekannt gegeben, eventuell der Bezug grösserer Partieen durch die entsprechenden Documente nachgewiesen werden. — 2. Die Tiegel können mit oder ohne Zusatz von Graphit erzeugt werden. — 3. Die Fabrik muss bereits durch längere Zeit in Betrieb sein und der Absatz durch Bestellbriefe oder auch auf Verlangen der Prüfungscommission durch Vorlage der Bücher nachgewiesen werden. — 4. Die Tiegel müssen wenigstens die nachfolgende Zahl von Schmelzungen aushalten: a) für Gussstahl bei einer Capacität von 30—60 Zollpfund 3 Schmelzungen; b) für Gusseisen bei einer Capacität von 150 Zollpfd. 15 Schmelzungen; c) für Messing bei einer Capacität bis zu 200 Zollpfund 30 Schmelzungen; d) für Neusilber bei einer Capacität bis zu 40 Zollpfund 20 Schmelzungen. — 5. Diese Leistungsfähigkeit muss nachgewiesen werden, sowohl, wenn die Schmelzungen unmittelbar aufeinander folgen, als auch, wenn dieselben in grösseren Zwischenräumen vorgenommen werden. — 6. Es ist ein vollständiges Sortiment der Tiegel bei der Preisbewerbung vorzulegen. Die Prüfungscommission wird hierauf in der Fabrik erheben, ob die vorräthigen Tiegel mit den vorgelegten in den Formen und dem Aussehen nach übereinstimmen, selbst Tiegel auswählen, welche den Proben unterworfen werden sollen, und auch die industriellen Etablissements bestimmen, in welchen die Versuche angestellt werden. — 7. Bei mehreren Bewerbern, welche gleich gute Tiegel vorlegen, wird demjenigen der Preis zuerkannt werden, dessen Erzeugnisse billiger sind. In keinem Falle dürfen die Tiegel höher zu stehen kommen, als die gleichen gangbaren Fabrikate des Auslandes loco Wien. Die Bewerber um diesen Preis haben bis zum 10. October 1872 die Muster, Preistarife und alle zur Unterstützung ihrer Bewerbung dienlichen Documente vorzulegen. Die Preiszuerkennung erfolgt in der April-General-Versammlung des Jahres 1873.

C. *Kalk, Gyps, Cement und Mörtel.*

Im Anschlusse an seine Untersuchungen über den Scott'schen Cement[1]) veröffentlichte Fr. Schott[2]) die Ergebnisse seiner Arbeiten über die hydraulischen Eigenschaften des in der Glühhitze behandelten Gypses, auf welche bereits in der früheren Abhandlung nachgewiesen worden war. Es hatte sich darnach gezeigt, dass Gemisch von Gyps und Aetzkalk auch noch hydraulische Eigenschaften besitzen, selbst wenn der Kalkzusatz nur noch 5 Proc. vom Gewicht des schwefelsauren Kalkes beträgt. Dadurch wurde die Frage angeregt, ob nicht der Kalk zur

1) Jahresbericht 1871 p. 504.

2) Fr. Schott, Dingl. Journ. CCII p. 355; Seger's Notitzblatt 1872 p. 208; Polyt. Centralbl. 1872 p. 454; Chem. Centralbl. 1872 p. 11; Chemic. News 1872 Nr. 633 p. 23.

[redacted]

Erzeugung eines hydraulischen Produktes überhaupt entbehrlich, ob nicht die hydraulische Eigenschaft in diesen Fällen einfach und geradezu eine Function des stark geglühten schwefelsauren Kalkes sei. Gewöhnlicher Modellirgyps (derselbe, welcher zu den Versuchen mit dem Scott'schen Cement gedient hatte), im hessischen Tiegel im Windofen dem strengsten Kokesfeuer ausgesetzt, war unter keinen Umständen zum Schmelzen zu bringen. Dagegen erschien die geglühte Masse gesintert, gelbgrau, durch und durch krystallinisch, hart und schwer zerreiblich, also ganz wie die Gemische aus Gyps und Kalk, von denen sie sich äusserlich wenig oder nicht unterschied. Ihr specifisches Gewicht ist 3,195. Zu Pulver zerrieben und mit Wasser angemacht, verhielt sie sich wesentlich verschieden vom gewöhnlichen gebrannten Gyps der Gypsgiesser. Die Masse erwärmte sich mit dem Wasser durchaus nicht und schien sich anfangs und selbst nach mehreren Stunden ganz indifferent dagegen zu verhalten. Ueber Nacht stehen gelassen (gegen Austrocknen geschützt), fing sie indessen an abzubinden, so dass sie am anderen Tage als ein zusammenhängendes Stück aus der Papierkapsel genommen werden konnte. Als man die zusammenhängende Gussprobe nun in Wasser versenkte, gewann sie noch mehr Zusammenhang und erhärtete langsam, obwohl in nur mässigem Grade. Bei längerem Aufenthalte in Wasser trat eine secundäre oberflächliche Erweichung ein; die äussere Schicht verwandelte sich in eine zerreibliche, schlammige Masse. In der erhärteten Masse wurde, nachdem dieselbe von der äusseren schlammigen Schicht befreit und dann zerrieben und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet war, der Wassergehalt bestimmt. Dabei wurden folgende

[redacted]

ständigen Austreibung des Wassers geglüht, ein Produkt lieferte, welches ebenfalls in Wasser erhärtete, obschon es nicht alkalisch reagirte, also keinen freien Kalk enthielt. Zwei aus diesem Produkt dargestellte erhärtete Proben verloren beim Glühen 18,375 und 13,074 Proc. Wasser.

Nach diesen und den vorher erwähnten Wasserbestimmungen nimmt der geglühte Gyps beim hydraulischen Erhärten stets etwas weniger Wasser auf, als dem krystallisirten Gyps entspricht, selbst nach 3 Wochen oft nur $^1/_3$—$^2/_3$ dieses Betrages. Das Produkt dieser Erhärtung, namentlich des sehr reinen Marienglases, ist im Ansehen bestimmt und zwar zu seinem Vortheile verschieden von dem des gewöhnlichen Gypsgusses. Während dieser, wie bei den Bildgiessern und Stuckarbeitern bereitet, stets glanzlos matt und selbst in ganz dünnen Schichten undurchsichtig, also im Ganzen erdig oder kreidig erscheint, zeigt sich der hydraulisch erhärtete Gyps nicht weniger weiss, aber alabasterartig durchscheinend, von einem gewissen leichten Glanz, nicht erdig. Dieses Ansehen würde sich trefflich den Anforderungen der Kunstabgüsse anpassen. Es besteht demnach eine Modifikation des Gypses, welche man als hydraulisch bezeichnen muss. Der Verf. suchte nun näher festzustellen, bei welcher Temperatur der Gyps in die hydraulische Modifikation übergeht. Er erhitzte zu dem Ende Proben von Marienglas im Luftbade bei 170—200° C., dann bei 230—240° C., ferner im Bleibade (334° C.), im Quecksilberbade (360° C.) und im Zinkbade (412° C.). Nach dem Anmachen der zerriebenen Proben mit Wasser zeigte sich, dass alle Proben der verschiedenen Hitzegrade in ihrer Art anzogen und fest wurden; ferner, dass das alabasterartige Ansehen nach dem Erhärten schon viel früher eintrat, als die eigentliche hydraulische Erhärtung. Schon die Proben aus dem Luftbade von 170—200° C. aufwärts zeigten das alabasterartige Ansehen. Bei 230—240° C. (im Luftbade) verlangsamte sich das Anziehen oder Abbinden schon deutlich; bei 360° C. im Zinkbade ging es sehr langsam von statten; bei dem Erhitzen dieses Bades über den Schmelzpunkt war es erst nach Stunden eingetreten; mit diesen beiden Proben begann aber auch das Nachhärten, die hydraulische Eigenschaft. Die hydraulische Modifikation des Gypses kommt also erst bei einer Temperatur zwischen 400 und 500° C. zur vollkommenen Entwickelung. Auserlesener Anhydrit, fein zerrieben zu einem giessbaren Brei in Wasser angemacht in eine Papierkapsel gegossen, zeigte nach Verlauf von 2 Stunden noch keinerlei Veränderung, hatte aber nach 18 Stunden abgebunden und besass Härte und Festigkeit eines gewöhnlichen Gypsgusses. Die abgebundene Probe, in Wasser versenkt, erhärtete nicht weiter, sondern verwandelte sich in eine mit den Fingern leicht zerdrückbare weiche Masse. Solche Proben, bei 150° C. im Luftbade längere Zeit behandelt und dann mit Wasser angemacht, zogen sofort und äusserst rasch an. Der Anhydrit war demnach in gewöhnlichen Gyps verwandelt, aber ohne hydraulische Eigenschaften zu zeigen. Durch Brennen bei hoher Temperatur werden diese Eigenschaften jedoch hervorgerufen, und der Anhydrit verhält sich alsdann wie der scharf gebrannte Gyps. Auch durch directes Glühen geht der Anhydrit in die hydraulische Modifikation des schwefelsauren Kalkes über.

[illegible] der hydraulischen Modifikation ist ungleich [illegible] als gewöhnlicher Gypsguss. Zerreibt man hydrau[illegible] ihn bei 150° C., so gesteht er mit [illegible] zu einer weit loseren und leichteren Masse; er [illegible] nicht hydraulischer Gyps. Die Menge des [illegible] beim Behandeln bei 150° bindet, ist zwar etwas [illegible] die Theorie verlangt (2 Atome); aber es erklärt sich [illegible] dass sich bei der hydraulischen Er[illegible] Wirkung des Wassers entzieht und erst nach [illegible] zur Thätigkeit gelangt.

[illegible] Beobachtungen lassen sich in folgende Thatsachen [illegible]

[illegible] Gyps nannte, ist nur scheintodter [illegible] zu neuem Leben erwacht. Eine auf die Dauer [illegible] Modifikation des Gypses existirt nicht.

[illegible] über den Punkt hinaus, bei welchem [illegible] beginnt eine Sinterung desselben; in [illegible] und damit einen Zustand [illegible] Raum einnimmt, in einen gegebenen [illegible] als ungeglühter Gyps. Hand [illegible] geht eine zunehmende [illegible] Beide Erscheinungen steigern [illegible] der Gyps bei 400—500°

einem Anlass in einen dichteren Zustand übergeht, wird er zugleich träge in der Aufnahme des Hydratwassers. Bei niedriger Temperatur entwässerter Gyps (specifisches Gewicht 2,927 nach Karsten) bedarf dazu nur einiger Minuten, natürlicher Anhydrit (specifisches Gewicht 2,960 nach Royer und Dumas) etwa 18 Stunden. Die Ursachen der grösseren Dichte des Anhydrits (Krystallisation aus concentrirten Chlornatriumlösungen etc.) reichen zu einer starken Verzögerung der Wasseraufnahme hin; aber sie reichen noch nicht hin, ihn hydraulisch zu machen. Dazu genügt erst scharfes Glühen des Gypses oder Anhydrits, wobei er eine Dichte von 3,195 erreicht. Vergleicht man damit die hydraulischen Gemische von Gyps mit Aetzkalk, so springt der Werth derselben, d. h. der Beimischung von Kalk zum Gyps, sogleich in die Augen. Die Dichte des gebrannten Kalkes ist schon an sich viel grösser, als die des gebrannten Gypses; das Gemisch von gleichen Atomen beider Körper erwies demgemäss schon vor dem Glühen ein specifisches Gewicht von 3,135; durch Schmelzen steigerte das spec. Gewicht sich auf 3,317, welche Zahl durch blossen Gyps nicht zu erreichen ist. Der Kalk leistet in dem Scott'schen Cement[1]) den wesentlichen Dienst eines Verdichtungsmittels für den Gyps, indem er es möglich macht, die Zusammensinterung bis zum wirklichen Fluss und damit das specifische Gewicht der Masse auf den Höhepunkt zu treiben. Der Scott'sche Cement beruht auf dem Zufall, dass ein Gemenge mit Kalk leichtflüssiger ist als der höchstens vor dem Löthrohre schmelzbare Gyps. Die Rolle des Kalkes in diesem Cement tritt noch bestimmter in der Thatsache hervor, dass für sich geglühter, hydraulisch gebrannter Gyps, wenn man ihm den gebrannten Kalk erst nachträglich beim Anmachen zusetzt, sich nur verschlechtert, nicht verbessert.

Allerdings wirkt der Kalkzusatz auch nach einer ungünstigen Seite; denn Gemische mit Kalk binden im Allgemeinen weit mehr Wasser, als der hydraulische Gyps für sich. In der That steigt die Menge des gebundenen Hydratwassers mit steigendem Kalkzusatz bis zu dem Verhältniss gleicher Atome, wo sie den Höhepunkt erreicht. Gemische von 100 Gewichtstheilen wasserleerem Gyps mit:

I.	II.	III.	IV.	V.	
5	10	25	35,2	41,2	Gewichtstheilen Aetzkalk
		banden			
14,2	17,1	19,0	24,1	41,2	Proc. Wasser.

Je grösser der Betrag an Wasser, welches eine gegebene Mischung bindet, um so mehr neigt sie zum Treiben. Wenn auch bei Gemischen wie Nr. V (gleiche Atome) die Eigenschaften für das wissenschaftliche Studium am bestimmtesten ausgesprochen sind, so dürften doch Mischungen wie Nr. I bis III practische Vorzüge haben, indem sie bei immer noch sehr hervorragenden hydraulischen Eigenschaften nur den dritten Theil oder halb so

1) Mit dem hier gemeinten und in der Eingangs angezogenen Abhandlung untersuchten Scott'schen Cement ist eine neuere Erfindung desselben Autors nicht zu verwechseln, welche er „*selenitic mortar*" nennt, und welche Jahresbericht 1871 p. 521 erwähnt ist.

[redacted]

viel Wasser binden. Rein mechanisch kann übrigens die Wirkung des Kalkes nicht sein; eine solche würde zwar noch zulassen, dass die Gemische weniger (I bis IV incl.) Wasser, nicht aber, dass sie mehr Wasser aufnehmen, als die Bestandtheile einzeln thun würden (Nr. V). Eine chemische Wirkung muss also wohl vorhanden sein.

Die Wahrheit, dass es neben dem gewöhnlichen, schnell gestehenden Gyps noch einen langsam erhärtenden mit hydraulischen Eigenschaften giebt, ist im practischen Leben nichts Neues, wenn auch nicht klar und bestimmt bewusst. Wenn man das Brennen der geringeren Gypssorten in Oefen ansieht, und zwar in Oefen, bei denen Feuer und Flamme durch die aufgestapelten Gypsstücke hindurch geht, so muss man sich wundern, dass man bei den Verbrauchern so wenig über „todtgebrannten" Gyps klagen hört. Eben dieser stark und bei hoher Temperatur gebrannte Gyps ist zu einem sehr brauchbaren Baumaterial geworden, welches eine viel grössere Festigkeit annimmt und auch in feuchten Lagen als guter hydraulischer Mörtel gebraucht werden kann und von jeher gebraucht wurde. Von einer Anwendung dürfte hydraulischer Gypsmörtel immer auszuschliessen sein, nämlich von der Anwendung im offenen Wasser. In diesem Falle würde die zu grosse Löslichkeit des schwefelsauren Kalkes sich geltend machen und auf die Dauer schaden. Was die Löslichkeit des in der Glühhitze gebrannten Gypses anbelangt, so haben besondere in dieser Hinsicht angestellte Versuche ergeben, dass sich solcher Gyps zwar in gleicher Menge, aber doch ungleich langsamer in Wasser löst, als ungebrannter Gyps.

Es dürfte von grossem Interesse sein, in Portlandcement-Fabriken Ver-

[redacted]

an, wie ein frisch gefällter Niederschlag. Der sandgrobe Theil dagegen ändert seine Farbe und sein Ansehen im Wasser nicht. Der Verf. hat diese beiden Theile analysirt. Um die unter dem Einfluss des Wassers unvermeidliche chemische Aenderung des Portlandcementes auszuschliessen, bediente er sich zum Material der Analyse der Schlämmung mit Petroleumsprit. Die Aufschliessung der bei 100° C. getrockneten Substanz geschah mit concentrirter Salzsäure. Nach dem Abdampfen zur Trockne und Behandeln des Rückstandes längere Zeit bei 110° im Luftbade nahm man mit verdünnter Salzsäure auf und filtrirte. In dem gewaschenen Rückstande bestimmte man die lösliche Kieselsäure durch Ausziehen mit Kalilauge. In der salzsauren Lösung wurden die übrigen Stoffe in bekannter Weise bestimmt. Die Analyse ergab

	im feinen Theil:	*im groben Theil:*
Eisenoxyd	4,276	4,352
Thonerde	4,519	6,527
Kalk	60,075	59,749
Magnesia	1,376	1,394
Kali	1,082	1,447
Natron	0,307	0,294
Schwefelsäure	0,797	0,774
Kieselsäure	22,750	22,749
Kohlensäure	2,831	} 0,731
Wasser	0,867	
Unlösliches	1,347	2,125
	100,227	100,142

Es ist demnach ein wesentlicher Unterschied in dem chemischen Bestande beider Theile nicht vorhanden; der grobe Theil enthält mehr Thonerde und etwas weniges mehr Unaufschliessbares; der feinere Theil, durchdringlicher und den Atmosphärilien mehr Oberfläche bietend, ist reicher an Kohlensäure und Wasser.

Nach den Zahlen der Analyse scheint der Portlandcement aus zwei Gewichtstheilen trockenem Kalkhydrat und einem Gewichtstheil trockenem Thon bereitet, und die Aufschliessung des letzteren durch den Kalk beim Glühen so gut wie vollständig zu sein. Die hervorragend hydraulischen Eigenschaften des Produktes sind übrigens keineswegs von der Integrität seines chemischen Bestandes bedingt; es können im Gegentheil bedeutende Aenderungen und Verrückungen dieses Bestandes vorgenommen werden, ohne dass diese Eigenschaften verloren gehen, ja sie können dadurch noch um ein Bedeutendes gesteigert werden. Die nachstehenden Beobachtungen liefern die Beweise dieser Thatsache.

50 Grm. Portlandcement, mit 20 Kubikcentim. verdünnter Salzsäure (aus gleichen Raumtheilen rauchender Salzsäure und Wasser) angerührt, zogen in kurzer Zeit an. Die Probe, 9 Tage lang in Wasser gehängt, erschien nach dieser Zeit glatt, derb und steinhart. Mit stärkerer Salzsäure erstarrt der Portlandcement im Umrühren, so dass er sich nicht mehr ausgiessen lässt. Aehnlich verhält sich der Cement mit Weinsäurelösung; die Erstarrung erfolgt augenblicklich. Macht [illegible] h zuerst mit Wasser zu einem formbaren [illegible] t Wein-

säurelösung, so erhärtet er unter dem Netzen zu einer steinfesten Masse. Eine solche Probe war mit dem Messer kaum mehr zu ritzen, nachdem sie 6 Wochen im Wasser gelegen. Mit einer in der Kälte gesättigten Lösung von phosphorsaurem Natron, zu einem giessbaren Brei angemacht, erhärtete der Portlandcement wie gewöhnlich. — Noch auffallender ist die Wirkung von kohlensaurem Natron. Portlandcement, mit kaltgesättigter Lösung von krystallisirter Soda zu Brei angerührt, erhärtet so rasch, dass man die Masse eben noch ausgiessen kann. Proben mit verdünnter Lösung, nämlich: 37 Grm. Cement mit 5 Kubikcentim. kaltgesättigter Sodalosung und 10 Kubikcentim. Wasser, ferner 80 Grm. Cement mit 5 Kubikcentim. derselben Lösung und 10 Kubikcentim. Wasser erhärteten langsamer, aber vollständig, als sie nach dem Anziehen längere Zeit in Wasser gelegt wurden. Auf der Probe mit verdünnter kaltgesättigter Lösung fliesst die Tinte beim Schreiben nicht aus, während Proben mit verdünnter Lösung sich in dieser Beziehung wie Löschpapier verhalten. Diese letzteren Proben oder mit blossem Wasser angemachte verhalten sich, nach dem Anziehen längere Zeit in Sodalösung gelegt, gegen Tinte wie die zuerst beschriebene Probe und nehmen den äussersten Grad von Härte an. Wenn kein Ueberschuss angewendet wird, so braust die Sodalösung nach einiger Zeit nicht mehr auf und wird völlig ätzend. — Wie kohlensaures Natron wirkt auch kohlensaures Kali. Die ölige Lösung, wie sie beim Uebergiessen dieses Salzes mit einer unzureichenden Menge Wasser entsteht, zu einem mässig dicken Brei angerieben, bindet in kurzer Zeit und gut ab und erhärtet, nach dem Abbinden in Wasser gelegt, ohne Zerfallen und Abblättern sehr rasch und sehr bedeutend. Nach

[redacted]

dickem Wasserglas betropfte, so lange sie es einsaugten. Mit kalt, gesättigter *Salmiaklösung* angemachter Portlandcement zog gut an und erhärtete an der Luft in einigen Tagen beträchtlich; eine Woche lang in Wasser gelegt, war die Probe beim Ritzen mit der Klinge schreihart. — Mit einer Lösung von *oxalsaurem Ammoniak* angerührter Cement band ab wie gewöhnlich; nach dem Abbinden in ebensolche Lösung eingelegt, nahm er nach einiger Zeit die äusserste Härte an, während die Lösung vollkommen klar blieb. — Eine sehr kräftige und fördernde Einwirkung auf die Erhärtung des Cements hat *kohlensaures Ammoniak*. Lösungen dieses Salzes beschleunigen das Abbinden des damit angemachten Cements und machen die Proben um so härter, je concentrirter sie sind. Bei concentrirten Lösungen erwärmt sich die Probe im Verhältniss ihrer Stärke. Namentlich durch längeres Einlegen der abgebundenen Proben in die Lösung von kohlensaurem Ammoniak erfolgt bedeutende Härte, so dass die Proben beim Ritzen schreien. Sie sehen dabei schön schlicht und glatt aus, überziehen sich nicht mit schleimigen Ausscheidungen, wie die in blossem Wasser erhärtenden Proben zu thun pflegen; ebenso bleibt die Lösung während des Erhärtens klar und frei von Ausscheidungen, nimmt aber starken Geruch nach Aetzammoniak an.

Zu dem Vorstehenden ist zu bemerken, dass in Bezug auf den Einfluss von Salzlösungen, namentlich von Lösungen kohlensaurer Alkalien, andere Beobachter zu sehr widersprechenden Ergebnissen gelangt sind. Es erscheint dies sehr natürlich, wenn man bedenkt, dass das Erhärten oder Nichterhärten ganz und gar von der Art abhängt, wie man das hydraulische Material mit den Salzlösungen behandelt. Auch mit blossem Wasser kann man z. B. Portlandcement, je nachdem man verfährt, zum Erhärten bringen oder daran verhindern. Bei den mitgetheilten Beobachtungen ist der Portlandcement einfach mit den Salzlösungen angemacht, resp. in solche Lösungen nach dem Abbinden eingelegt; der Cement erhärtete. Bei den Versuchen, die von Anderen angestellt wurden, sind Momente in's Spiel gekommen, welche die Erhärtung nothwendig stören und verhindern müssen. So bei Versuchen mit kohlensaurem Ammoniak, wo man das hydraulische Material nachher ausgewaschen hat, um das überschüssige Ammoniaksalz zu entfernen; so bei Versuchen mit Lösung von kohlensaurem Kali und Portlandcement, wo man das breiige Gemisch unter öfterm Umrühren stehen liess. Dass Portlandcement verschiedener Bezugsquellen sich so verschieden verhalte, dass der eine mit den genannten Salzen erhärtet, der andere nicht, ist nicht wohl anzunehmen.

Fr. *Knapp*[1]) theilt seine *Beobachtungen und Betrachtungen über das Wesen der Hydraulicität der Mörtel und mörtelartigen Erzeugnisse* mit. Das ausgedehnte Studium, wie es Wissenschaft und Praxis fast 40 Jahre lang den sogenannten Wassermörteln zugewendet haben, hat eine ganze Reihe von Materialien kennen gelehrt, welche durch die gemeinsame Eigenschaft der „Hydraulicität" sich zu einer

---

1) Fr. Knapp [illegible] bl. 1872 p. 938.

grösseren Gruppe zusammenschliessen. Unter dieser Eigenschaft versteht man bekanntlich die Fähigkeit der betreffenden Stoffe, in Form von Mehl mit Wasser angemacht, allmälig zu einer steinartigen Masse zu erstarren, deren Härte die des Luftmörtels übertrifft, also, kurz gesagt, die Fähigkeit, mit Wasser zu versteinern. Die bis jetzt zur Kenntniss gekommenen Glieder dieser Gruppe sind: die natürlichen hydraulischen Kalke, der *Roman Cement* an der Spitze; der Portlandcement und die verwandten Kunstproducte, die Mörtel aus Trass, Santorin, Puzzolane; dann der Scott'sche Cement, die Kalkaluminate, endlich der glühend gebrannte Gyps und die gebrannte Magnesia. Mit der Erstarrung und Versteinerung dieser Stoffe geht in allen Fällen die chemische Bindung von Wasser, die Bildung von Hydraten, Hand in Hand. Während hierüber kein Zweifel besteht, ist der innere Verlauf des Processes der Erhärtung mit den den Erfolg bedingenden Erscheinungen trotz der ausgedehnten speculativen und experimentellen Discussion noch immer nicht zur klaren und abschliessenden Erkenntniss gebracht. Die Ursache hiervon liegt besonders darin, dass man die hydraulische Eigenschaft zuerst und vorzugsweise an den allerschwierigsten und verwickeltsten Fällen — den hydraulischen Silicaten — studirt, und dass man den chemischen Process bei der Erhärtung nicht gehörig von dem mechanischen Process unterschieden, ja beide in der Regel ohne Weiteres identificirt hat. Die Beobachtungen und Betrachtungen des Verf., welche wir nachstehend mittheilen, sind dazu bestimmt, einen Beitrag zum Verständniss der Hydraulicität von dem zuletzt erwähnten Gesichtspunkte aus zu liefern. Denkt man sich, wie dies beim Anmachen hydraulischer Mörtel der Fall ist, eine Anzahl Körnchen des Pulvers in unmittelbarer Berührung neben einander liegend, so werden sie beim Uebergang in Hydrat, also indem sie in einen Körper übergehen, ein einziges Stück bilden und an den Berührungsstellen zusammenhaften. Dieses Zusammenhaften wird vereitelt, wenn die Körnchen von Anfang an zu weit aus einander liegen (Verschwemmen in Ueberschuss von Wasser). Der Zusammenhang wird locker ausfallen, wenn die Körnchen durch mangelhafte Berührung an zu wenig Punkten zusammenwachsen. Er wird dagegen den Höhepunkt erreichen, wenn die Körnchen zur Zeit der Hydratbildung möglichst dicht an einander liegen und sich an möglichst vielen Punkten berühren. Damit ist nur der Zusammenhang, d. h. das Erstarren des mit Wasser angemachten Mörtelpulvers, gegeben, aber keineswegs der Grad der Härte, den es erlangt. Dieser hängt ab zunächst von der Härte und Festigkeit des unter dem Einfluss des Wassers gebildeten Hydrates, sodann von der mehr oder weniger vollständigen Verschmelzung der einzelnen Körnchen, also von der mehr oder weniger vollständigen Berührung derselben zur Zeit der Hydratisation, von der Raumerfüllung des Pulvers oder der Gewichtsmenge im gegebenen Volum. Auf der anderen Seite kann der Fall eintreten, dass der Zusammenhang durch secundäre Ursachen gestört wird, welche die Theilchen von einander entfernen. Solche Störungen können gleich im ersten Anfang der Hydratisation eintreten, so dass gar kein Zusammenhang stattfindet; oder sie treten erst in *einer späteren* Epoche ein und heben den bereits gewonnenen Zusammenhang *und Härte* nachträglich wieder auf (das „Treiben"). Endlich übt die Kry-

[redacted]

llisation als bindende Kraft ihren Einfluss. Indem das Wasser hier Stoffe flöst und dort absetzt, wozu die Mitwirkung der Verdunstung gar nicht thwendig ist, verkittet es die Theilchen der hydraulischen Masse. Ein sfluss dieser verschiedenen Eventualitäten sind nun die empirischen Bedinngen, welche sich bei der Versteinerung hydraulischer Massen geltend chen, deren Aufzählung hier zunächst folgen mag: Der Grad der Zertheig, das Korn, ist an sich allein, wie auch der hydraulische Körper beschaffen n mag, ein ganz und gar entscheidendes Moment. Portlandcement in ıdform, wie man ihn beim Abschlämmen erhält, gewinnt, mit Wasser gemacht, nur matten, losen Zusammenhang und diesen erst nach mehreren naten; er ist in diesem Zustande ein ganz unbrauchbarer Mörtel. Derbe Sand, mehlfein zerrieben, entwickelt seine volle Kraft und erhärtet infest in wenigen Tagen. Dieselbe Erfahrung liegt auch bei anderen menten vor. Eine zweite Bedingung der Erhärtung ist die Raumerfüllung gepulverten Materiales. Je sperriger sich die Theilchen lagern, um so ringer, und je dichter sie sich lagern, um so grösser fällt die Härte aus. hon M. v. Pettenkofer[1]) hat dies in überzeugender Weise für den rtlandcement gegenüber dem gewöhnlichen hydraulischen Kalk dargethan. n und dasselbe Gefäss fasste 9 Gewichtstheile Portlandcement und nur Gewichtstheile hydraulischen Kalk, beide durch das gleiche Sieb geschlagen. ter gleichen Umständen bietet also der Portlandcement ungleich mehr Beırungs- und Verkittungspunkte dar, als der (deutsche) hydraulische Kalk.

Aus demselben Grunde ist der Hitzegrad beim Brennen von grossem nfluss. Schwächer gebrannter Portlandcement nimmt unter gleichen Umnden geringere Härte an, als der regelrecht bis zur Sinterung der Masse brannte. Das Pulver des letzteren lagert sich dichter. Es gehört zu den rzügen des Portlandcementes, dass er unbeschadet seiner chemischen Quait bis zur Sinterung gebrannt werden kann, was die natürlichen hydrauchen Kalke nicht gestatten.

Nicht minder ist die Menge des Wassers von Einfluss, mit welchem ein draulischer Mörtel angemacht wird. Es handelt sich hierbei nicht blos Ueberfluthen und Zerschwemmen oder etwa blos karge Befeuchtung an elle des Anmachens, sondern auch um das Verhältniss von Wasser innerlb der practisch zulässigen Mengen. Scott'scher Cement (10 Grm.), t 2,5 Kubikcentim. Wasser angemacht, erhärtete vollkommen gut, mit Kubikcentim. Wasser angemacht, sehr mittelmässig, und mit 6 Kubikntimeter Wasser angemacht ganz schlecht, obwohl alle drei Proben von selben Darstellung und von demselben Korn waren. Für denselben rtlandcement hat Michaelis mit Recht betont, den Wasserzusatz möghst einzuschränken. Die Entwickelung von Wärme beim Anmachen draulischer Mörtel ist kein Maass ihrer Erhärtungsfähigkeit; diese ist im gentheil in der Regel um so höher, je weniger Wärme auftritt. Alle draulischen Stoffe binden das Wasser nur sehr langsam und allmälig; nicht s die chemische Bindung des Wassers ist eine Bedingung der Erhärtung,

1) *Dingl. Journ. (1849), CXIII. p. 351*, 357; Polyt. Centralbl. 1850 p. 442.

sondern eben so sehr die langsame und allmälige Bindung, d. h. eine mässige Affinität zum Wasser. Umgekehrt schliesst starke Affinität zum Wasser hydraulische Eigenschaften aus. Die hydraulische Erhärtung ist bei einem und demselben Material keineswegs proportional der Menge des chemisch gebundenen Wassers; der höchste Grad der Erhärtung setzt keineswegs voraus, dass der ganze Betrag von Wasser aufgenommen sei, welches das Material chemisch zu binden vermag. Die meisten am besten erhärteten Cemente enthalten weniger Hydratwasser, als sie zu binden vermögen. Diejenigen hydraulischen Materialien, welche die grösste Menge Hydratwasser binden, sind darum durchaus nicht die besten; im Gegentheil, die weniger Hydratwasser bindenden sind in der Regel im Punkte der Erhärtung überlegen. Beschränkung der Bindung von Hydratwasser auf einen gewissen Betrag auf mechanischem Wege von aussen befördert die Erhärtung in einem auffallenden Grade, namentlich bei denjenigen Körpern, welche besonders grosse Mengen von Wasser zu binden vermögen. Die vier zuletzt aufgeführten Momente, nämlich die langsame Bindung des Wassers, die mehr oder weniger unvollständige Bindung des Wassers, die Menge des Hydratwassers, welches die einzelnen hydraulischen Stoffe ihrer chemischen Natur nach zu binden vermögen, und die Beschränkung der Menge des aufzunehmenden Wassers durch äussere Mittel finden durch folgende Beobachtungen nähere Bestätigung. Dichte, durch Glühen von Chlormagnesium gewonnene wasserfreie Magnesia nimmt das Wasser ohne Erwärmung und sehr langsam auf, verwandelt sich aber dabei in eine steinige Masse, deren Härte mindestens derjenigen [redacted]

an Wasser ist auf keinen Fall die Ursache; denn der angemachte Portlandcement schliesst beim Gestehen eine Wassermenge ein, welche jedenfalls ein Vielfaches von derjenigen ist, die möglicher Weise chemisch gebunden werden kann. Weit mehr ist wohl die mangelhafte Beweglichkeit des Wassers in dem Erstarrungsprodukt im Spiel, ganz besonders, wenn zu gleicher Zeit Aufnahme von Kohlensäure stattfindet. Das Wasser, in den Poren festgehalten, sättigt sich mit den Ausscheidungen aus dem Cement (Kalk etc.) und wird dadurch unwirksam. Oder die einzelnen, namentlich gröberen Körner, überziehen sich mit einer Hülle von Hydrat, welche den Zugang des Wassers nach dem Innern absperrt.

Wie dem auch sein mag, die ungemein langsame und der Menge nach beschränkte Aufnahme von Wasser durch den Portlandcement gehört zu den entschiedenen Vorzügen dieses unschätzbaren Materiales; diese Eigenschaft ist es, welcher er seine so geringe Neigung zum Treiben verdankt. Das Streben dazu wird natürlich immer vorhanden sein, insofern das specifische Gewicht des Portlandcementes (3,2) erheblich grösser ist, als das des erhärteten, mit Wasser verbundenen Produktes (2,7); es findet bei der Bindung des Wassers eine Ausdehnung von 100 auf etwa 118 statt. Diese Ausdehnung ist verhältnissmässig noch gering; sie erstreckt sich ferner nicht auf die ganze Masse, sondern nur auf denjenigen Theil, welcher eben Gelegenheit findet, Wasser zu binden. So geschieht es, dass diese Ausdehnung in den Zwischenräumen zwischen den Pulvertheilchen noch hinreichend Raum findet und nicht genöthigt ist, die Theilchen aus einander zu rücken. Sie ist dazu um so weniger genöthigt, als das entstehende Hydrat bei seiner langsamen und allmäligen Bildung zugleich Zeit findet, sich in diese Zwischenräume einzufügen. Dazu kommt selbstverständlich, dass das Hydrat, als ein sehr fester Körper, mit seiner zunehmenden Entwickelung und zunehmender Verkittung der Theilchen diese zu einem wachsenden Widerstande befähigt. Die Dinge halten sich also bei der Erhärtung des Portlandcementes von selbst das Gleichgewicht.

Weit weniger günstig liegen diese Verhältnisse bei dem Scott'schen[1]) Cement. Zunächst bindet dieser (aus gleichen Atomen Gyps und Kalk geschmolzen) eine ungleich grössere und zwar ziemlich die doppelte Menge Wasser (über 41 Proc.), während seine Dichte von 3,32 mit der Aufnahme desselben auf 1,67 sinkt. Er dehnt sich bei dem Uebergange in Hydrat demnach von 100 auf 198, also fast auf das doppelte Volum aus. Die Aufnahme von Wasser ist ausserdem mit grösserer Energie verbunden, erheblich rascher, als bei dem Portlandcement. Daher die grosse Neigung des Scott'schen Cementes zum Treiben. Diesen nachtheiligen Eigenschaften stehen gegenüber als günstige, dass der Scott'sche Cement sich ebenso wenig mit Wasser erwärmt, als der Portlandcement, dann, dass er im Glühen eine beträchtliche Dichte annimmt, ja unter Umständen (günstigem Mischungsverhältniss) darin den Portlandcement übertrifft. Scott'scher Cement (aus gleichen Atomen Gyps und Kalk) besitzt nämlich geschmolzen ein spec. Ge-

1) Vergl. Jahresberi[illegible] 1.

[redacted]

wicht von 3,317. Die grosse Neigung des Scott'schen Cementes zum Treiben wird durch mancherlei Umstände gemildert und gänzlich aufgehoben, was für dessen practische Anwendung ebenso wichtig, als für das Wesen der Hydraulicität belehrend ist. Ein und dasselbe Material derselben Darstellung in zwei Graden der Zerkleinerung, sandgrob und mehlfein, verhielt sich bei sonst gänzlich gleicher Behandlung, und nach dem Abbinden einen Monat lang in Wasser gelegt, gänzlich verschieden; die sandgrobe Probe war stark und tadellos erhärtet und hatte ihre Grössenverhältnisse nicht oder kaum messbar verändert; die mehlfeine war noch zusammenhängend, aber ganz erweicht und hatte um $^4/_7$ an Länge zugenommen. Ausserdem betrug

	das chemisch gebundene Wasser	das specifische Gewicht ohne Poren	das specifische Gewicht mit Poren
bei der sandgroben Probe	24,1 Proc.	2,899	2,089
„ „ mehlfeinen Probe	41,16 „	1,675	0,681

Sonach fand die chemische Bindung von Wasser in dem groben Korn eine wohlthätige Beschränkung, bei welcher die festeste Verkittung ohne gewaltsame Verrückung der Theilchen der Substanz eintritt. Bei dem mehlfeinen Theile hat diese Art Verschiebung der Theilchen jedoch, vermöge der zu weit gediehenen Aufnahme von Wasser, stattgefunden, aber nicht gleich anfangs, sondern erst in einer späteren Periode, in welcher die Aufnahme des Wassers über das Maass des vom sandgroben Theile gebundenen Antheiles zum Abschluss kam. Denn eine gleichnamige Probe, drei Tage nach dem Einlegen in Wasser heraus genommen, hatte 19,48 Proc. gebunden und [redacted]

steifen Brei angemacht, in eine Glasröhre (6 Millim. lichte Weite bei 1 Millim. Wandstärke) einfüllte und nach 18 Stunden Abbindezeit in Wasser versenkte, spaltete sich die Röhre nach 4 Tagen in sehr regelmässige Längsstreifen von 2 bis 6 Millim. Breite; ein Beweis von einem sehr gleichförmigen Druck von der Axe der Röhre nach der Peripherie. Bei demselben Versuch mit sandgrobem Cement entstand nicht der geringste Riss, selbst in 14 Tagen nicht. Das Reissen der Röhre mit dem mehlfeinen Cement war, wie gesagt, am vierten Tage, also einen Tag nach dem Eintreten der höchsten Härte, und mit den ersten Anfängen der Volumzunahme eingetreten. Der Cement war in der That noch keineswegs erweicht, das Treiben hatte noch nicht begonnen; er bildete ein sehr zierlich geformtes, namentlich von den Enden nach der Mitte äusserst hartes Stängelchen von glänzender, glatter Oberfläche.

Eine Probe desselben mehlfeinen Scott'schen Cementes, als schwach angefeuchtetes Pulver in einen starken messingenen Ring geschlagen, wurde am anderen Tage 6 Wochen lang in Wasser gelegt. Sie war nach dieser Zeit in eine äusserst feste, harte, schwerer aus dem Ring zu treibende Masse verwandelt; ihr spec. Gewicht betrug 3,048, war mithin von dem des Cementes vor dem Einbringen in Wasser weniger verschieden, als bei irgend einer anderen Art der Erhärtung; das chemisch gebundene Wasser betrug in zwei Versuchen 16,5 und 16,7 Proc., also etwas über $^1/_3$ des vollen Betrages. Hier ist der Widerstand des Ringes, welcher nicht wie die Glasröhre zersprang, aber keineswegs das voraus gegangene Verdichten des feuchten Mehles durch Schlagen die Ursache des günstigen Erfolges; denn eine ganz gleichnamige Probe, nach dem Schlagen aus dem Ringe heraus geschoben und in Wasser gelegt, begann nach vier Tagen, wo sie sehr hart geworden war, alsbald zu treiben und zu erweichen. Der Ring, obwohl unten und oben offen, war doch hinreichend, das Treiben zu verhindern, und damit die Aufnahme von Wasser selbst Wochen lang zu beschränken. Da, wo die Proben an der Messingwand anlagen, zeigten sie sich immer härter, als an den frei liegenden Flächen. Man begreift, dass der Scott'sche Cement durch blosses Feuchthalten, statt Versenken in Wasser, ungleich besser erhärtet. Ganz so wie der Scott'sche Cement verhält sich durch starkes Erhitzen hydraulisch gemachter Gyps. Er erhärtete in der Glasröhre mit Politur und sprengte sie, ohne zu treiben; ebenso waren in der Messingröhre die von der Wand gebildeten Flächen sehr hart, nur die frei stehenden Flächen weniger. Nach dem Abbinden nur feucht erhalten, erhärtet er stärker, als in Wasser versenkt, verhält sich ganz wie Scott'scher Cement, und treibt dann ebenso wenig, wie dieser. Bei Scott's Cement, wenigstens dem aus gleichen Atomen Kalk und Gyps, wird der Nachtheil der überreichen Bindung von Hydratwasser noch durch die schon stark ausgesprochene Löslichkeit verstärkt. Indem jene zum Treiben veranlasst und lockert, öffnet sie dem lösenden und dadurch ausfressenden Wasser die Circulation. Auch bei dem hydraulisch gebrannten Gyps macht sich diese zu grosse Löslichkeit bemerklich. Sobald die Güsse aus dem einen oder dem anderen über die Periode der [illegible] Wasser liegen bleiben, fangen sie an, sich oberflächlich [illegible] zu verwandeln. Beim Einpressen in Gla[illegible]tc., e[illegible]

[redacted]

Feuchthalten statt Einlegen in Wasser, wird diese Aufweichung abgeschnitten. Wenn diese Löslichkeit nur sehr gering ist, wie beim Portlandcement, oder durch äussere Ursachen beschränkt, wie beim blossen Befeuchten, so wirkt sie ohne Zweifel sehr vortheilhaft. Im Innern eines erhärteten geschlossenen Gusses, wo das Wasser nicht so frei nach aussen circuliren kann, wird dasselbe alsbald eine gesättigte Lösung bilden. Diese Lösung setzt an Punkten, welche dazu disponiren, von dem gelösten Material wieder ab, sättigt sich aufs Neue, setzt wieder ab, u. s. w. So erfolgt ein gewisses Hin- und Hertragen des Materiales, ein Wechsel von Lösung und Absatz, beziehentlich Krystallisiren, mit verkittender Wirkung. Bei dem gewöhnlichen Gyps der Bildgiesser ist diese Lösung und Krystallisation die wesentlichste Ursache des Erstarrens sowohl, als auch des grossen Zuwachses an Festigkeit während des Trocknens. Rührt man bei 150° C. entwässerten Gyps mit starkem (etwa 80procentigem) Spiritus an, so setzt er sich als Schlamm ab, ohne zu erstarren, selbst nach mehreren Tagen. Fügt man, ohne sonst etwas zu ändern, dem Spiritus $^1/_4$ oder $^1/_3$ Wasser zu, so erstarrt der Gyps nachträglich zu einer zusammenhängenden Masse. Der Gyps, welcher in Spiritus nicht zum Erstarren zu bringen ist, ist demungeachtet, wie man sich überzeugen kann, in Hydrat verwandelt; aber die Unlöslichkeit dieses Körpers in Wasser schliesst die Krystallisation aus, welche erst durch Hinzufügen einer gewissen Menge Wasser, also bei einer gewissen Verdünnung, in Wirksamkeit treten kann. Vermöge der Lockerheit des Gewebes, wie solches zu Anfang durch Zusammenwachsen der Gypstheilchen in Folge der Hydratbildung entsteht, bleibt [redacted]

nur allmälig entwickelt und ebenso rasch durch Eisen und Kühlwasser abgeleitet wird. Nimmt man den Apparat nach einigen Stunden aus einander, so findet man den Kalk in einen festen Stab verwandelt, der nach dem Trocknen bei 120° C. in einem kohlensäurefreien Luftstrom eine Härte besitzt, welche die der gewöhnlichen Schreibkreide übertrifft; der gebrannte Kalk ist hydraulisch erhärtet. Diese Erhärtung gelingt nicht blos mit magerem, träge löschendem Kalk, sondern auch mit gebranntem Marmor, der sich, in Wasser geworfen, augenblicklich und wie eine glühende Kohle zischend löscht. Nur muss das Material staubfein, nicht körnig, eingestampft werden, damit es sich gehörig dicht legt. Der Kalk verwandelt sich bei der Erhärtung vollständig in Hydrat. An der Luft nehmen in solcher Weise erzeugte Stäbe von Kalkhydrat, namentlich wenn sie nur noch wenig Feuchtigkeit enthalten, mit grosser Begierde Kohlensäure auf und bilden einen künstlichen Kalkstein, dessen Härte von dem natürlichen kaum übertroffen wird. Man ist bei den hydraulischen Kalken und dem Portlandcement vielfach von der Vorstellung ausgegangen, dass ihre Hydraulicität von dem Vorhandensein eines bestimmten Silicates, einer Verbindung der Kieselerde mit Kalk, Thonerde, Eisenoxyd etc. von bestimmter und fester Constitution, bedingt sei, und hat sich viel Mühe gegeben, dieses Silicat aus dem einen oder anderen Material zu isoliren. Diese Bemühungen haben schwerlich Aussicht auf Erfolg. Wenn man in Betracht zieht, welche Verschiebungen in der Zusammensetzung eines und desselben Materiales, z. B. des Portlandcementes, möglich sind, ohne dessen hydraulische Eigenschaften aufzuheben; wenn man in Betracht zieht, dass Portlandcement, in Wasser erhärtend, höchstens $^{1}/_{10}$, in kohlensaurem Ammoniak erhärtend, $^{3}/_{4}$ seines Kalkes abgiebt, dass er nach dem Erhärten in kohlensaurem Ammoniak über zehn Mal so viel in Aetzkalilauge lösliche Kieselerde enthält, als nach dem Erhärten in Wasser; wenn man bedenkt, dass mit Mineralsäuren bis zur Ausscheidung von beträchtlichen Mengen Kieselerde vorgegangen werden kann, alles dieses, ohne dass die Erhärtungsfähigkeit aufgehoben wird; wenn man diese Thatsachen in Betracht zieht, so lässt sich nach Fr. Knapp nicht daran zweifeln, dass je nach den Umständen sehr verschiedene constituirte Silicate sich bei der Erhärtung bilden und im Spiele sind.

G. Feichtinger[1]) untersuchte den Trass aus dem Riese bei Nördlingen in Bayern. Das sogenannte Riesgau in Bayern, gewöhnlich nur das Ries genannt, ist eine Ebene, welche von Hügeln, die neben Süsswasserkalk auch vulkanischen Tuff, Trass, liefern, umgrenzt wird. Letzterer, jetzt noch häufig in der dortigen Gegend zu Bausteinen verwendet, wurde in früheren Zeiten auch öfters, dem gewöhnlichen Kalkmörtel zugesetzt, zu Wasserbauten angewendet. Für letzteren Zweck scheint er in der neuesten Zeit weniger in Verwendung gekommen zu sein; ja, es wurde ihm sogar die Eigenschaft abgesprochen, mit Kalkmörtel versetzt unter Wasser zu erhärten.

---

1) G. Feichtinger, Bay[illegible] Centralbl. 1872 p. 1097.

Der Verf. hat nun den bayerischen Trass von zwei verschiedenen Fundorten untersucht und folgende chemische Zusammensetzung desselben gefunden:

		Trass von Mauern	Trass von Christgarten
Kieselerde, in verdünnter Kalilauge löslich		2,18	2,57
In Salzsäure löslich	Kalkerde	2,98	2,16
	Magnesia	1,20	1,32
	Thonerde	5,95	5,48
	Eisenoxyd	4,66	3,55
	Manganoxyd	Spur	Spur
	Kieselerde	0,12	0,18
Kieselerde, nach der Zersetzung mit Salzsäure in verdünnter Kalilauge löslich		13,22	6,13
In Salzsäure unlöslich	Kieselerde	49,54	59,85
	Thonerde	7,46	8,45
	Eisenoxyd	1,10	2,95
	Kalk	1,71	1,78
	Magnesia	0,88	0,95
	Kali	2,91	1,82
	Natron	0,35	0,34
Glühverlust-Wasser		5,66	2,59
		99,92	100,12

Der Trass vom Riess enthält demnach die nämlichen Bestandtheile, wie der Trass aus dem Brohlthale, die Puzzolanerde und die Santorinerde. Zwi-

[redacted]

Gemenge und hat, je nachdem der eine oder der andere Gemengtheil vorherrscht, oder er mehr oder weniger verwittert ist, eine verschiedene Farbe, gelblich weiss, graulich, bräunlich etc. Hier und da enthält er schwärzliche, feste Stücke bis zur Grösse eines Hühnereies, welche auf dem Bruche glänzend wie Pechstein aussehen. Der Verf. hat in unserer Quelle auch Analysen des verwitterten Trasses und der schwärzlichen Stücke mitgetheilt. Diese beiden Stoffe erhärteten, gepulvert und mit Kalkmörtel angerührt, unter Wasser ebenfalls; doch war der Grad der Härte ein viel geringerer. Für die Praxis ergiebt sich daher, dass der Trass vom bayerischen Ries ein ganz vorzügliches Material für Wassermörtel ist und in gleicher Weise angewendet werden kann, wie der Trass aus dem Brohlthale, die Puzzolanerde und die Santorinerde; seine Güte ist aber um so geringer, je mehr er verwittert ist, oder je mehr er von diesen schwarzen Stücken enthält.

A. R. Schulatschenko[1]), der sich seit Jahren mit der Untersuchung der Cemente befasst[2]), hat Untersuchungen angestellt über den basisch-kohlensauren Kalk in den hydraulischen Cementen. Im Erhärtungsprocess sowohl der hydraulischen, als der Luftmörtel spielt bekanntlich die Kohlensäure eine sehr wichtige Rolle. So vermehrt in den Luftmörteln, deren Erhärtungsprocess hauptsächlich im Verdunsten des Kalkhydrates besteht, die Wirkung der Kohlensäure die Festigkeit und Dauerhaftigkeit derselben, indem sie die Bildung eines festen und in Wasser unlöslichen kohlensauren Kalkes hervorruft. Wenn auf der Oberfläche des hart gewordenen Kalkmörtels keine unlösliche Schicht von kohlensaurem Kalk wäre, so würde er leicht unter dem Einflusse der atmosphärischen Feuchtigkeit und des Regens aufweichen und sehr bald in einen völlig untauglichen Zustand gerathen. Auf diese Weise bildet die Betheiligung der Kohlensäure beim Erhärtungsprocess des Luftmörtels eine wesentliche Bedingung seiner Dauerhaftigkeit. Eine noch wichtigere Rolle spielt die Kohlensäure beim Erhärtungsprocess hydraulischer Mörtel. Die im Wasser schwer löslichen Kalk- und Thonerdesilicate und deren Hydrate, deren Erzeugung eben den Erhärtungsprocess dieser Mörtel ausmacht, bilden sich in der Mehrzahl der Fälle langsam und sind im Wasser, besonders im Meerwasser, nicht völlig unlöslich. Das Meerwasser enthält Salze in Lösung, von denen einige, wie z. B das Chlormagnesium, in chemische Wechselwirkung mit Kalk- und Thonerdesilicaten treten, hierdurch eben die Bildung der letzteren im hydraulischen Mörtel behindern und folglich dessen Erhärtungsprocess stören können. Aber nicht allein hierauf beschränkt sich der schädliche Einfluss des Seewassers; sogar bereits erhärtete Mörtel können durch Einwirkung von Meersalzen an ihrer Dauerhaftigkeit einbüssen. Neben der Wirkung der Salze kann auch das Wasser selbst, — welches in geringen Quantitäten als eine nothwendige Bedingung der Erhärtung des hydraulischen Mörtels erscheint, indem es Hydrate der Silicate von Kalk und Thonerde bildet, — in grossen Quantitäten, als Ursache der Zerstörung erscheinen, da die Silicate

---

1) A. R. Schulatschenko, Dingl. Journ. CCV. p. 335.
2) Jahresbericht 1869 p. 367.

des Kalkes und der Thonerde in Wasser zwar schwer löslich, aber nicht völlig unlöslich sind, wie solches Feichtinger und W. Michaelis angegeben. Diese schädliche Einwirkung der Seesalze und grosser Mengen Wassers, wird durch die Kohlensäure paralysirt. Die Kohlensäure, welche wenn auch in unbedeutenden Mengen immer im Wasser aufgelöst vorhanden ist, verbindet sich wegen ihrer Verwandtschaft zum Kalk theilweise mit freiem, im hydraulischen Mörtel stets vorhandenen Kalkhydrat, — zum Theil mit dem an Kieselerde gebundenen Kalk. In beiden Fällen bildet sich kohlensaurer Kalk, im letzteren jedoch mit Ausscheidung von Kieselerde. Diese Bildung eines völlig unlöslichen kohlensauren Kalkes auf der Oberfläche der Mörtel begünstigt in hohem Grade den Erhartungsprocess. Indem der kohlensaure Kalk zusammen mit der ausscheidenden Kieselerde und den ungelösten Silicaten eine unlösliche feste, vom Wasser schwer zu durchdringende Schicht bildet, welche den Zutritt grosser Mengen von Wasser in's Innere der Massen erschwert, stellt derselbe, nach dem treffenden Ausdruck Rivot's, so zu sagen eine Blendung her, unter deren Schutz die Bildung von Silicat-Hydraten des Kalkes und der Thonerde, welche so wesentlich für den Erhärtungsprocess hydraulischer Mörtel sind, ungehindert vor sich gehen kann. Aus dem Gesagten ist ersichtlich, dass die ganze Bedeutung der Kohlensäure für die hydraulischen Mörtel nur in der Bildung von unlöslichem kohlensaurem Kalk an der Oberfläche der Massen besteht, welcher zusammen mit Bindestoffen, wie solche die ausscheidende Kieselerde und die Silicate von Kalk und Thonerde sind, nach und nach eine feste und vom Wasser schwer zu durchdrin-

selben an Kohlensäure steht, und Verf. würde sich mit diesem Gegenstande auch nicht weiter befasst haben, wenn sich nicht an denselben die Annahme einer besonderen Verbindung von Kohlensäure mit Kalk, des sogenannten basischen kohlensauren Kalkes $CaCO_3 + CaO$ knüpfen würde [1]. Man nimmt das Vorhandensein einer solchen Verbindung in einigen hydraulischen Cementen an, welche mehr oder weniger bedeutende Quantitäten Kohlensäure enthalten.

Es ist begreiflich, dass, wenn in irgend einem Cemente Kohlensäure enthalten ist, dieselbe darin nur in Verbindung mit Kalk vorkommen kann (mit Kieselerde und Thonerde verbindet sich die Kohlensäure nicht, und die Menge von Eisenoxydul und Alkalien ist sehr unbedeutend). Da aber die gewöhnliche Verbindung von Kohlensäure mit Kalk, d. h. neutraler kohlensaurer Kalk ($CaCO_3$) sich durch keinerlei hydraulische Eigenschaften auszeichnet, so wurde angenommen, dass die Kohlensäure noch eine Verbindung mit Kalk $CaCO_3 + CaO$, d. h. basischen kohlensauren Kalk bilde, welcher in das unlösliche Hydrat $CaCO_3 + CaO, H_2O$ übergehend, hydraulische Eigenschaften zeige. Da zur Erhaltung eines hydraulischen Produktes wie $CaCO_3 + CaO$ nur ein gewöhnlicher, fetter Kalkstein ($CaCO_3$) erforderlich ist, zur Zeit der Entstehung der Frage betreffs des basischen kohlensauren Kalkes (zwischen 1818 und 20) aber noch sehr verworrene Vorstellungen über Cemente und die Ursachen ihrer hydraulischen Eigenschaften existirten, so ist es nicht zu verwundern, dass häufig Vorschläge auftauchten, bei der Fabrikation von hydraulischen Produkten, die hydraulischen Eigenschaften des basischen kohlensauren Kalkes als Grundlage anzunehmen.

Diejenigen, denen die Geschichte der hydraulischen Cemente bekannt ist, wissen, dass die Frage wegen des basischen kohlensauren Kalkes und dessen hydraulischen Eigenschaften noch vor sehr kurzer Zeit eine nicht unbedeutende Rolle gespielt hat; ja es bestehen noch gegenwärtig Cementfabriken (Villeneuve in Frankreich, Roché in Russland), in welchen bei Bereitung von Cementen die Hauptaufmerksamkeit auf die Bildung des basischen kohlensauren Kalkes gerichtet wird. Nichtsdestoweniger ist die Frage betreffs der hydraulischen Eigenschaften des basischen kohlensauren Kalkes und selbst der Existenz desselben, in der Wissenschaft noch keineswegs mit genügender Genauigkeit erörtert, wie sich aus folgendem kurzem historischem Ueberblick der hinsichtlich des basischen kohlensauren Kalkes angestellten Forschungen ergiebt.

Um das Jahr 1818 bemerkte Vicat beim Brennen von Kalksteinen, welche einen fetten Kalk liefern, dass einige Stücke des gebrannten Kalksteines bei ihrer Begiessung mit Wasser nicht gleich dem fetten Kalke gelöscht wurden und dass sie, mechanisch zu einem Pulver zerrieben, mit Wasser angemacht, einen im Wasser erhärtenden Mörtel liefern, ähnlich den Mörteln aus hydraulischem Kalk. Indem Vicat diese Erscheinung näher untersuchte, fand er, dass eine derartige Eigenschaft die bei geringerem Luftzutritt und unter Anwesenheit von zu viel Kohlen schwach gebrannten Kalksteinstücke

---

1) $Ca = 40; C = 12; O = 16.$

besassen. Zehn Jahre darauf veröffentlichte er [1]) neue Beobachtungen, welche er zufällig beim Brennen von Kreide auf einem rothglühenden Eisenblech gemacht hatte. Es ergab sich, dass schwach gebrannte Kreide, aus welcher noch nicht alle Kohlensäure ausgeschieden war, bei Bereitung eines Mörtels aus derselben, im Wasser hart wurde. Da solche schwach gebrannte Kreide eine Mischung von Aetzkalk und kohlensaurem Kalk vorstellte, so glaubte Vicat, dass ein einfaches Zumengen von Kreide oder reinem kohlensauren Kalk zu ungelöschtem Aetzkalk, einen Stoff bilden könne, der zu einem Mörtel angerührt, hydraulische Eigenschaften haben werde. Er mengte daher der Kreide Aetzkalk in den verschiedensten Verhältnissen bei, erreichte jedoch keinen Erfolg. Diese Mischung zeigte keinerlei hydraulische Eigenschaften. In demselben Jahre, einige Monate später, wurden die Resultate publicirt, welche der französische Ingenieur Minard erhalten hatte, als er in verschiedener Weise Kalksteine brannte. Minard gab an, dass alle Kalksteine, nicht bloss die thonhaltigen, sondern auch die reinen, zur Darstellung von hydraulischen Cementen tauglich seien, welche an Güte dem englischen *Roman-Cement* nicht nachstehen, falls nur dieselben nicht vollständig gebrannt würden. Minard nahm an, dass bei unvollständigem Brande sich basisch-kohlensaurer Kalk $CaCO_3 + CaO$ bilde, welcher die Fähigkeit besitze, bei seiner Verwandlung in Hydrat $CaCO_3 + CaO, H_2O$, im Wasser zu erhärten. Hiernach sollte man meinen, dass die Frage bezüglich der Bereitung hydraulischer Cemente sich sehr einfach lösen lasse: man nehme irgend einen Kalkstein, brenne ihn unvollständig und der Cement sei fertig. Aber schon im nächsten Jahre schreibt Vicat, welcher nach derselben Richtung hin Untersuchungen anstellte, in Erwiderung auf die Behauptung Minard's: „Meine Forschungen haben durchaus nicht die von Minard veröffentlichten Resultate bestätigt. Ich fürchte glauben zu müssen, dass aus reinen, nur mässig gebrannten Kalksteinen niemals, ich sage nicht ein guter, sondern nicht einmal ein mittelmässiger Cement erhalten werden kann.“ [2]) Berthier bestritt gleichfalls die hydraulischen Eigenschaften des basischen kohlensauren Kalkes, indem er behauptete, dass wenn bei unvollständigem Brennen des Kalksteines auch wirklich eine dem basischen kohlensauren Kalk ähnliche Verbindung sich bilden könne, dieselbe bei dem Anrühren mit Wasser in Kalkhydrat und kohlensauren Kalk zerfallen müsse. J. N. v. Fuchs [3]) brannte Kreide zwischen glühenden Kohlen und fand, dass der Kalkstein hierbei eine gewisse Quantität Kohlensäure zurückbehält, welche annähernd derjenigen Menge derselben entspricht, bei welcher sich basischer kohlensaurer Kalk bildet. Indem v. Fuchs bereits vollständig gebrannten Kalk zwischen glühende Kohlen that, bemerkte er, dass derselbe eine eben solche Quantität Kohlensäure aufnimmt, wie im ersteren Falle bei unvollständigem Brande des Kalksteines ausgeschieden wurde; so dass bei unvollständigem Brande des

1) Vergl. Annales de Chimie et de Physique 1823 p. 464.
2) *Annales* de Chimie et de Physique XXV p. 63.
3) *Vergl.* J. N. von Fuchs, Gesammelte Schriften, München 1856 p. 97 *und 162.*

Kalksteines oder bei Sättigung vollständig gebrannten mit Kohlensäure, derselbe das Bestreben zeigt, eine solche Quantität Kohlensäure auszuscheiden oder aufzunehmen, dass als Resultat basischer kohlensaurer Kalk erhalten wird. In beiden Fällen wird der Kalkstein, sowohl der unvollständig gebrannte, welcher noch bedeutende Mengen Kohlensäure in sich enthält, als auch derjenige welcher später Kohlensäure in sich aufgenommen hat, bei seiner Sättigung mit Wasser nicht gelöscht und giebt zu einem Pulver zerrieben und mit Wasser angerichtet, einen Mörtel, welcher in höherem oder geringerem Grade die Fähigkeit im Wasser zu erhärten, besitzt.

Im Jahre 1828 wurden beim Bau des Bourgogner Canales von dem Ingenieur Lacordère Mörtel angewandt, welche aus thonhaltigen, schwach gebrannten Kalksteinen bereitet wurden. Er brannte dieselben 3 Tage, anstatt 8, wobei er hauptsächlich im Auge hatte, an Kosten für Brennmaterial zu sparen. Die in dieser Weise erhaltenen Mörtel erhärteten sehr gut im Wasser, wenn auch keinerlei Auskünfte vorliegen, in welchem Grade sie besser als aus völlig gebrannten Kalksteinen bereitete Mörtel gewesen sind, und ob man sich nicht bloss mit den Eigenschaften des Mörtels begnügte, um nur an Ausgaben für Brennmaterial zu sparen. [1]) Mit Ausnahme des hier angeführten Falles erhielten die durch Minard veröffentlichten Resultate während längerer Zeit keinerlei practische Anwendung, bis endlich Villeneuve [2]) sich an die Bereitung hydraulischer Mörtel aus unvollständig gebrannten Kalksteinen in grossem Massstabe machte. Er brannte sieben bis zehn Proc. Thon enthaltende Kalksteine nicht vollständig, löschte sie, indem er sie mit Wasser besprengte, und suchte nach Verlauf von 2—3 Tagen, während welcher sie sich in freier Luft befanden, diejenigen Stücke heraus, welche nicht gelöscht waren, vermahlte sie und benutzte sie als Cement. Die hydraulischen Eigenschaften dieses Cementes schrieb Villeneuve der Anwesenheit von Kohlensäure in den unvollständig gebrannten Stücken zu. Gleichwie Minard und Vicat, so nahm auch er an, dass sich hierbei basischer kohlensaurer Kalk bilde. Um dieselbe Zeit nahm man bedeutende Beschädigungen an den Wasserbauten in Cette und Marseille wahr, deren Ursachen in der schlechten Beschaffenheit des hydraulischen Mörtels aus thonhaltigen Kalksteinen lagen. Aus diesem Anlass schlug Minard [3]) von Neuem vor, Untersuchungen über unvollständig gebrannte Kalksteine anzustellen, indem er annahm, dass Cemente welche aus solchen Kalksteinen bereitet sind, ausgezeichnet der Wirkung des Meerwassers Widerstand leisten müssten. Rivot und Chatoney jedoch, welche sich mit umfassenden Untersuchungen über die Widerstandsfähigkeit der Mörtel gegen den Einfluss von Seewasser beschäftigten und die Resultate derselben in der schätzbaren Schrift „*Les materiaux employés dans les constructions à la mer*" i. J. 1856 veröffentlichten, bestritten sogar die Existenz des basischen kohlensauren

1) Petot, Etudes sur la chaufournerie.
2) Vergl. Compt. rend XXXI p. 55; Liebig u. Kopp, Jahresbericht 1850 p. 640.
3) Annal. de *chim. et de phys.* 1853 p. 198.

Kalkes[1]): „Es ist in letzter Zeit viel von den hydraulischen Eigenschaften des basischen kohlensauren Kalkes die Rede gewesen. Man hat auf viele Bauten hingewiesen, welche im Meere, unter Anwendung eines Mörtels aus unvollständig gebranntem, noch viel Kohlensäure enthaltendem Kalk hergestellt waren und im Laufe vieler Jahre sich wohl erhalten hatten. Man schrieb den Erhärtungsprocess der Hydratation des basischen kohlensauren Kalkes zu, — einer Verbindung deren Existenz die Chemie nicht kennt. Es ist uns keine einzige, einigermaassen gut untersuchte Thatsache bekannt, welche uns nöthigen könnte, die Existenz einer solchen Verbindung vorauszusetzen, und wir glauben, dass die Erhärtung der Mörtel in diesem Falle genügend erklärt werde durch folgende Erwägungen: Die benutzten Kalksteine konnten in geringem Verhältniss Thon und Kieselerde in Form von feinem Quarzsand enthalten. Bei unvollständigem Brande verliert der Kalk nur einen Theil seiner Kohlensäure und verbindet sich mit Kieselerde und Thonerde, wobei er ein Kalk-Silicat und Aluminat bildet. Der in solcher Weise gebrannte Kalkstein enthält folglich Kalk-Silicat und Aluminat, eine unbedeutende Quantität Aetzkalk und kohlensauren Kalk. Der unvollständige Brand war daher die Hauptbedingung der Hydraulicität des Kalksteines, denn er beliess den grösseren Theil des Kalkes in Verbindung mit Kohlensäure und stellte das erforderliche Verhältniss zwischen dem geringen Quantum an Thon und dem in geringer Menge sich bildenden Aetzkalk her; ein solcher Kalkstein stellt nach dem unvollständigen Brennen somit ein Gemisch von freiem kieselsaurem Kalk und hydraulischem Kalke dar; ein derartiges Gemisch [redacted]

Bezeichnung	Aetz-kalk	Thon	Kohlen-saurer Kalk	Dauer der Erhärtung.
	Theile	Theile	Theile	
Kalkstein A, völlig gebrannt . . .	100	30	—	6 Tage
,, ,, mit 20 Proc. Kohlens.	100	48	133	30 Tage
,, ,, ,, 30 ,, ,,	100	97	448	15 Minuten
Kalkstein C, völlig gebrannt . . .	100	37	—	8 Tage
,, ,, mit 12 Proc. Kohlens.	100	52	68	22 Tage
,, ,, ,, 19 ,, ,,	100	64	126	10 Minuten
Kalkstein B, völlig gebrannt . .	100	22	—	6 Tage
,, ,, mit 19 Proc. Kohlens.	100	37	127	gar keine Festigkeit nach 3 Monaten
Kalkstein E, völlig gebrannt . .	100	13	—	12 Tage
,, ,, mit 19 Proc. Kohlens.	100	22	240	gar keine Festigkeit nach 3 Monaten

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich: 1) Dass nur bei einem gewissen Gehalt an Kohlensäure gute hydraulische Eigenschaften zu Tage treten. 2) Dass die Quantität der Kohlensäure bei den verschiedenen thonhaltigen Kalksteinen, je nach dem Procentgehalt an Thon, eine verschiedene ist. So besitzt der Kalkstein A, welcher auf hundert Theile Aetzkalk 30 Theile Thon enthält, die besten hydraulischen Eigenschaften bei 30 Proc. Kohlensäure; der Kalkstein C aber, welcher 37 Theile Thon enthält, bei 19 Proc. Kohlensäure. 3) Dass eine unbedeutende Differenz in der Menge der Kohlensäure eine grosse Verschiedenheit in den Eigenschaften eines und desselben Steines nach sich zieht. So erhärtet der Mörtel vom Kalkstein A bei 20 Proc. Kohlensäure nach einem Monat, bei 30 Proc. aber nach Verlauf von 15 Minuten.

Im Jahre 1851 wurde bei St. Petersburg von dem Militär-Ingenieur P. E. Roché die erste Cementfabrik in Russland gegründet. In dieser Fabrik wurde der Cement anfänglich aus Tosna'schen Kalksteinen, in der Folge aber aus Wolchowo'schen thonhaltigen Kalksteinen bereitet. Sowohl im ersten, als im zweiten Falle hatte man beim Brande der Kalksteine die Bildung von basischem kohlensaurem Kalk im Auge, und die ganze Fabrication beruht auf der Herstellung dieser Verbindung. Hierdurch wird denn auch die Anwesenheit der bedeutenden Menge von 18—19 Proc. Kohlensäure im Roché'schen Cement erklärt. Dieser Cement ist von guter Qualität und hat einen bedeutenden Absatz in St. Petersburg, steht aber an Güte den Portland-Cementen nach, wie solches zahlreiche Proben in Kronstadt erwiesen haben. In dem von Roché eingereichten Rechenschaftsberichte sind folgende Bemerkungen bezüglich des basischen kohlensauren Kalkes enthalten: „Auf künstlichem Wege kann man eine Verbindung von Kalk mit Kohlen-

[redacted]

säure in einem anderen Verhältnisse erhalten, als wir es in der Natur in der Zusammensetzung der Kalksteine finden, eine Verbindung welche basischer kohlensaurer Kalk benannt worden. In den Atomen des letzteren, wenn er fein pulverisirt worden, äussert sich das Bestreben für Cohäsion nur während des Ueberganges in den Hydratzustand, aber in einem bedeutend höheren Grade, als bei den kieselsauren Verbindungen; das basische kohlensaure Kalkhydrat erhärtet dabei ganz so, wie schwefelsaures Kalkhydrat. Wenn aber dem Zustandekommen dieses Cohäsionsprocesses irgend ein äusserer Umstand hindernd entgegentritt, so zeigt sich nach dem Uebergange des basischen kohlensauren Kalkes in das Hydrat, in dessen Atomen die Eigenschaft der Cohäsion nicht zum zweitenmale, wodurch er sich von dem kieselsauren Kalkhydrat unterscheidet, und ausserdem erreicht er nicht eine so bedeutende Festigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen das Eindringen von Wasser.“ Mit Rücksicht darauf, dass die Frage bezüglich des basischen kohlensauren Kalkes selbst in gegenwärtiger Zeit einer gewissen praktischen Bedeutung nicht entbehrt, schien es dem Verf. nicht überflüssig, die Herstellung eines vollkommen reinen basischen kohlensauren Kalkes selbst zu versuchen und dessen Eigenschaften genau zu prüfen. Nur wenn eine Verbindung von Kohlensäure mit Kalk, welche dem basischen kohlensauren Kalk entspräche, in reiner Form dargestellt, und erwiesen würde dass diese Verbindung sich durch hydraulische Eigenschaften auszeichne, könnte man in kategorischer Weise diejenigen Zweifel lösen, welche sich beim Lesen der widersprechenden und oft unbewiesenen Behauptungen aufdrängen, die Verf. in obiger histo-

[redacted]

Calciumoxyd betrug 50 Grm. Die Resultate der Versuche sind in der folgenden Tabelle enthalten.

50 Grm. CaO	Temperatur zur Zeit der Sättigung	Zeit der Sättigung	Menge der aufgenommenen Kohlensäure	Bemerkungen:
Versuch Nr. 1	16° Cels.	30 Min.	0, Proc.	Bei den Versuchen Nr. 1 bis 5 incl. wurde trockene Kohlensäure, bei Nr. 6 bis 14 wasserhaltige Kohlensäure zur Sättigung angewendet.
,, ,, 2	16°	26 Stunden	2,45 ,,	
,, ,, 3	125°	1 ,,	1,2 ,,	
,, ,, 4	225°	1 ,,	0 ,,	
,, ,, 5	360°	1 ,,	0 ,,	
,, ,, 6	16°	30 Min.	9,3 ,,	Die während 30 Min. in der Luft getrockneten Kugeln zergehen alle in kurzer Zeit nach ihrer Versenkung in Wasser. Einige derselben platzten und zerfielen sogar schon in der Luft.
,, ,, 7	16°	40 ,,	21,7 ,,	
,, ,, 8	16°	60 ,,	22,3 ,,	
,, ,, 9	16°	2 Stunden	29 ,,	
,, ,, 10	16°	6 ,,	32 ,,	
,, ,, 11	225°	1 ,,	6,98 ,,	
,, ,, 12	360°	1 ,,	8 ,,	
,, ,, 13	360°	5 ,,	10 ,,	
,, ,, 14	360°	10 ,,	15 ,,	
,, ,, 15	360°	20 ,,	16,3 ,,	
,, ,, 16	360°	26 ,,	16,2 ,,	

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich: 1) Dass trockenes Calciumoxyd durchaus keine trockene Kohlensäure aufnimmt; dass in den zwei Fällen Nr. 2 und 3, eine unbedeutende Quantität Kohlensäure aufgenommen wurde, kam aller Wahrscheinlichkeit nach daher, dass die Kohlensäure Spuren von Wasser enthielt. 2) Dass alle, zu einem Brei angerichteten und einer Prüfung auf Erhärtung im Wasser unterzogenen Proben nicht einmal Spuren von hydraulischen Eigenschaften zeigten, wenngleich einige derselben, wie z. B. Probe Nr. 9, sogar einen Kohlensäuregehalt besassen, welcher vollkommen der Verbindung des basischen kohlensauren Kalkes entspricht. Ueberhaupt erwärmten sich alle Kugeln bei ihrer Zurichtung zu Teig mehr oder weniger stark, was auf die Anwesenheit von freiem Aetzkalk in denselben hinwies. Einige Proben wurden mit Wasser behandelt, wobei aller Kalk aufgelöst wurde, mit Ausnahme derjenigen Quantität welche an Kohlensäure gebunden war (es wurden die Nummern 9, 15 und 16 untersucht. Es wurden also bei Sättigung des Kalkes mit Kohlensäure Produkte erhalten, welche sich in Nichts von dem gewöhnlichen Gemisch aus kohlensaurem Kalk und Calciumoxyd unterschieden. Bei höheren Temperaturen wird, wie Debray zeigte, die Menge der Kohlensäure welche vom Kalk absorbirt wird, nur durch den Druck und die Temperatur bedingt. Daraus folgt, dass die Bildung einer besonderen Verbindung zwischen Kalk und Kohlensäure (basischer kohlensaurer Kalk) in höheren Temperaturen wenig wahrscheinlich ist. Da jedoch ein grosser Theil der Forscher (Vicat, Minard, Villeneuve) von der Bildung eines basischen kohlensauren Kalkes bei schwachem oder unvollständigem Brande der *Kalksteine* spricht, so blieb dem Verf. noch die Wir-

[redacted]

kung des unvollständigen Brennens auf den kohlensauren Kalk zu untersuchen übrig. Zu den Versuchen wurde Kreide gewählt und deren Zusammensetzung vorher durch die Analyse bestimmt. Dieselbe bestand aus:

Kalk . . .	55,3 Proc.
Kohlensäure .	43,5 ,,
Sand . . .	0,9 ,,

100 Grm. zu einem groben Pulver gestossener Kreide wurden in einer eisernen Schale mässig geglüht. Die Dauer der Erhitzung einer jeden neuen Probe wurde um eine Stunde verlängert. Hierbei wurde Kohlensäure ausgeschieden, deren Menge jedesmal durch den Gewichtsverlust der geglühten Probe bestimmt wurde. Die Menge der sich ausscheidenden Kohlensäure wuchs mit der längeren Dauer der Erhitzung. Die einer 10stündigen Erhitzung unterzogene Probe enthielt keine Kohlensäure mehr. Nach dem Brande jeder Probe (im Ganzen 10), wurde das gebrannte Produkt mit Wasser zum Teig angemacht und aus demselben Kugeln geformt, welche vor ihrer Versenkung in Wasser während $^1/_2$—1 Stunde in der Luft getrocknet wurden. Im Wasser zeigte keine der Proben auch nur Spuren von hydraulischen Eigenschaften, obgleich in dem Bestande einer derselben eine Quantität Kohlensäure enthalten war, welche beinahe dem basischen kohlensauren Kalke entsprach. Von den 10 Proben, welche verschiedene Mengen Kohlensäure enthielten (38 Proc. in der ersten Probe, welche während einer Stunde [redacted]

ꞏerthier und andere) die Existenz eines basischen kohlensauren Kalkes ositiv leugnen und in den neuesten chemischen Abhandlungen und Handüchern der Chemie der Existenz einer solchen Verbindung der Kohlensäure nit Kalk überhaupt nicht einmal Erwähnung geschieht, kann man mit ziemicher Gewissheit behaupten, dass kein basischer kohlensaurer Kalk als chenische Verbindung, bei unvollständigem Brande von Kalksteinen sich bildet. Vie kann man es sich aber erklären, dass eine dem Anschein nach nicht xistirende Verbindung nichtsdestoweniger in der Praxis ausgenutzt wird, . B. in den Fabriken von Villeneuve und Roché, wo die Herstellung er Cemente auf die Bildung von basischem kohlensaurem Kalk bei unvollständigem Brande der Kalksteine gegründet ist? Diese Thatsache wäre allerings schwierig zu erklären, wenn in den genannten Fabriken der hydrauische Cement aus reinem kohlensaurem Kalk oder aus reinen Kalksteinen ereitet würde; aber in Wirklichkeit geschieht diess nicht. In den Fabriken on Villeneuve und Roché wird der Cement aus thonhaltigen Kalkteinen hergestellt; ja es ist in der Praxis kein einziger Fall bekannt, wo ydraulischer Cement aus reinen Kalksteinen bereitet würde. In den Fabriken on Villeneuve wird der Cement, wie aus dessen Arbeit ersichtlich, aus icht vollständig gebrannten Kalksteinen, welche 7—10 Proc. enthalten, ergestellt. In der Roché'schen Fabrik wird der Cement aus thonhaltigem, inem unvollständigen Brande unterworfenen Kalkstein gebrannt, welcher m Flusse Wolchowo gewonnen wird und 10—25 Proc. thonhaltige Betandtheile enthält. Die Zusammensetzung einer Probe des Wolchowo-Kalkteines, welche 25 Proc. thonhaltige Bestandtheile enthielt, ist in des Verf. ufsatze über die Versuche Fremy's[1]) angegeben. Die Analyse einer nderen Probe des Wolchowo'schen Mergels führt der Verf. hier an:

Thonhaltige, in Salzsäure nicht lösliche Bestandtheile	Kieselerde	12,83
	Thonerde	2,79
	"	0,54
	Kalk	1,04
	Alkalien	1,02
In Salzsäure lösliche Bestandtheile	Eisenoxyd	8,59
	kohlensaurer Kalk	60,33
	kohlensaure Magnesia	10,64
	schwefelsaurer Kalk	1,30
		99,08

Demnach wird sowohl in der einen wie in der anderen Fabrik der ement aus Steinen bereitet, unter deren Bestandtheilen sich thonhaltige emenge befinden, deren Anwesenheit allein schon die hydraulischen Eigenchaften des gebrannten Gesteines bedingen kann. Man kann aber einwenen, dass thonhaltige Kalksteine, welche 7—10 Proc. Thon enthalten, bei ollständigem Brande nur einen schwachen hydraulischen Kalk geben können, ährend sie bei unvollständigem Brande einen hydraulischen Cement geben. s ist dem Verf. nicht bekannt, welche Eigenschaften der in den Fabriken

1) Jahresbericht 1869 p. 368.

von Villeneuve bereitete Cement hatte, aber zugegeben, das bei unvollständigem Brande thonhaltiger Kalksteine gewonnene Produkt zeichne sich wirklich durch gute hydraulische Eigenschaften aus, — so kann doch der günstige Einfluss des unvollständigen Brandes in diesem Falle, worauf bereits Rivot hingewiesen hat, auch ohne Hülfe von basischem kohlensaurem Kalk, dessen Bildung bei unvollständigem Brande sich als sehr zweifelhaft erweist, erklärt werden. Bei völligem Brande eines Kalksteines, welcher

10 Proc. Thon und
90 Proc. kohlensauren Kalk

enthält, kann nur schwacher hydraulischer Kalk in Folge eines grossen Ueberschusses von freiem Kalk (CaO) erhalten werden. Es ist begreiflich, dass durch Beseitigung dieses Ueberschusses an freiem Kalk, die hydraulischen Eigenschaften des gebrannten Produktes erhöht werden könnten. Der unvollständige Brand, bei welchem ein Theil des Kalkes in Verbindung mit Kohlensäure bleibt, giebt nun das Mittel, den Ueberschuss an freiem Kalk zu binden. Mit der Verringerung der Menge freien Kalkes im gebrannten Stein wächst die relative Menge an Thon. Auf ein und dasselbe Quantum Thonerde wird bei unvollständigem Brande eine geringere Menge Kalk (CaO) enthalten sein. Da aber bei einer Erhöhung des Thongehaltes im Verhältniss zum Kalk bis zu einem bestimmten Grade im gebrannten Stein, auch dessen hydraulische Eigenschaften zunehmen, so ist es klar, dass vermittelst des unvollständigen Brandes in einigen Fällen die hydraulischen Eigenschaften des [redacted]

zur Folge haben, dass einige Stücke des Gesteines, welche einer weniger hohen Temperatur ausgesetzt worden, die Kohlensäure früher, andere später auszuscheiden beginnen; aber das endliche Resultat wird das sein, dass aus dem vollständig gebrannten Gestein alle Kohlensäure ausgeschieden ist.

Verf. wirft die Frage auf, wie es zu erreichen, dass bei unvollständigem Brande, einem verschiedenen Hitzegrade unterworfene Stücke des Gesteines eine und dieselbe Menge Kohlensäure zurückbehalten, und nach dem Brande einen gleichen Gehalt an kohlensaurem Kalk, freiem Kalk und Thon aufweisen? Es ist augenscheinlich, dass bei unvollständigem Brande der nicht völlig gebrannte Stein sich durch eine grosse Verschiedenheit seiner Bestandtheile auszeichnen muss. Und wenn man hierbei noch der Tabelle Vicat's Aufmerksamkeit schenkt, — aus welcher ersichtlich, dass aus einem und demselben thonhaltigen Kalksteinen bei unvollständigem Brande sehr verschiedene Produkte erhalten werden können, wobei die Menge Kohlensäure welche in dem unvollständig gebrannten, einen guten hydraulischen Cement liefernden Steine zurückgeblieben, sehr wenig vom Quantum derselben in solchen unvollständig gebrannten Steinen differirt, aus denen ein ganz werthloses Produkt gewonnen wird, — so wird man nicht umhin können anzuerkennen, dass eine auf unvollständigem Brennen thonhaltiger Kalksteine basirte Fabrikation hydraulischer Cemente nur ausnahmsweise bei gänzlichem Mangel an solchem thonhaltigem Kalkstein, aus welchem auf gewöhnlichem Wege ein hydraulisches Produkt mit guten Eigenschaften gewonnen werden könnte, Platz greifen darf. In der Roché'schen Fabrik, welche früher als die anderen Cementfabriken in Russland gegründet ist und den grössten Absatz (bis 650,000 Pud jährlich) hat, wird derselbe aus thonhaltigem, am Wolchowoflusse gewonnenem Kalkstein bereitet. Der Kalkstein wird in ovalen Oefen gebrannt, nach dem Brande unter Läufern zerstossen und zwischen Mühlsteinen gemahlen, und gelangt in dieser Gestalt in Fässern, welche gegen 9 Pud Cement enthalten, zum Verkauf. Nach der von dem Verf. bereits im Jahre 1862 angestellten Analyse enthält der Roché'sche Cement in 100 Gewichtstheilen:

Kohlensäure . .	19,00
Kalk (CaO) . .	45,00
Magnesia (MgO)	3,81
Kieselerde . .	17,00
Thonerde . . .	2,07
Eisenoxyd . .	8,69
Alkalien . . .	1,20
Gyps	0,10
Wasser . . .	2,01
	98,88

Die bedeutende Quantität Kohlensäure im Roché'schen Cemente zeigt, dass derselbe aus nicht vollständig gebrannten Kalksteinen bereitet wird. Hierauf weist auch der Umstand hin, dass von 17 Proc. Kieselerde nur 10 Proc. durch Natronlösung in gallertartigem Zustande gewonnen werden, während die übrigen 7 Proc. mit den Oxyden des Aluminiums und Eisens verbunden, — als durch *die* Wirkung des Brandes noch nicht veränderter

[redacted]

Thon zurückbleiben, — und folglich eine unnütze mechanische Beimengung bilden. Die bedeutende Menge thonhaltiger Bestandtheile in der Zusammensetzung des Wolchowo-Kalksteines und des Roché'schen Cementes lässt darauf schliessen, dass aus dem genannten Kalkstein gute hydraulische Produkte, auch ohne dass man seine Zuflucht zu unvollständigem Brande nimmt, gewonnen werden können. Diese Annahme wird durch die Praxis vollkommen bestätigt. Aus dem thonhaltigen Wolchowo-Kalksteine wurde schon längst sogenannter Wolchowo'scher hydraulischer Kalk bereitet, welcher sich durch ziemlich gute hydraulische Eigenschaften auszeichnete und bei Herstellung vieler hydraulischer Bauten Anwendung fand. Wenngleich der Roché'sche Cement in seinen Eigenschaften den Wolchowo'schen hydraulischen Kalk übertrifft, so ist dennoch zu bemerken, dass bei Bereitung des Cementes auf dem Wege des unvollständigen Brandes, augenscheinlich nicht alle ausgezeichneten Eigenschaften des Wolchowo'schen thonhaltigen Kalksteines völlig ausgenutzt werden. Derselbe enthält sehr oft eine solche Menge thonhaltiger Gemenge, dass aus ihm bei hoher Temperatur ein ausgezeichneter Cement, ähnlich dem Portland-Cement gebrannt werden kann, was auch durch in Kronstadt angestellte directe Versuche bestätigt ist. Dieser Cement hat nach der von dem Verf. ausgeführten Analyse folgende Zusammensetzung:

Kieselerde, ungebunden	3,83
,, gebunden .	20,92
Thonerde	6,33
Eisenoxyd	3,50

[redacted]

Cement überging, wurde die Methode des unvollständigen Brennens auch auf diesen Stein angewandt, wenngleich hierzu keine derart zwingende Nothwendigkeit, wie beim Brennen Tosna'scher Fliesen vorlag. Zum Schluss stellt der Verf. das in vorstehender Abhandlung Ausgeführte in folgenden Sätzen zusammen: 1) Die Bildung von basisch-kohlensaurem Kalke bei unvollständigem Brande von Kalksteinen ist mehr denn zweifelhaft; 2) Der unvollständige Brand thonhaltiger Kalksteine giebt nur in seltenen Fällen gute Resultate; 3) Obgleich der Verf. die guten Eigenschaften des Roché'schen Cementes anerkennt, glaubt er doch, dass aus dem Wolchowo'schen thonhaltigen Kalksteine weit besserer Cement hergestellt werden kann.

Hauenschild[1]) lieferte Beiträge zur Theorie des Erhärtens hydraulischer Magnesia-Kalke. Ausser den Kalk-Thonerde-Silicaten, welche als Wassermörtel benutzt werden, hat man auch dolomitische Kalke und reine Magnesia zu demselben Zwecke verwendet, wobei die Hydraulicität auf der Bildung von Magnesiahydrat beruht. Die Zusammensetzung der besonders in Amerika in dieser Weise verwertheten Magnesiakalke stimmt nun, wie Verf. durch fünf Analysen nachweist, mit Magnesiakalksedimenten vom Nordrande des Todtengebirges in Oberösterreich. Diess führte zu Versuchen, aus diesen Kalken hydraulische Produkte zu gewinnen, welche sehr befriedigende Resultate ergaben und für Oesterreich eine sehr hohe volkswirthschaftliche Bedeutung haben. Verf. machte hierbei auch Beobachtungen über die Natur der Erhärtung, die wegen ihres allgemeineren Interesses hier ihre Stelle finden mögen: „Die Masse besteht, unter dem Mikroskope betrachtet, aus winzigen rhomboëdrischen Kryställchen, welche regellos gelagert sind und nur äusserst lose zusammenhängen. Durch das Abkneten mit Wasser und den damit verbundenen Druck lagern sie sich möglichst bequem und werden in Folge des Austrocknens durch Flächenattraction offenbar bedeudent cohärenter. Gebrannt nimmt dann die ihrer Kohlensäure beraubte Magnesia nur so viel Wasser auf, als zu ihrer Hydratisirung nothwendig ist, und der bereits bestehende mechanische Zusammenhang verhindert das Eindringen von dickeren Wasserschichten, welche die Adhäsion der einzelnen Kalkmolecüle zu einander überwinden könnten. Die bei der Bildung krystallinischen Magnesiahydrates auftretende Volumvergrösserung bringt die Theilchen einander näher und bewirkt so das Erhärten. Dasselbe geht wohl auch beim Anmachen gepulverten Materials vor sich, aber die Moleculargruppen sind hier ohne Zusammenhang; die sich um jedes Theilchen des Pulvers bildenden Wasserhüllen sind nach verschiedenen Richtungen verschieden dick, nach den Krystallkanten am dünnsten, daher die Attraction der Theilchen hier am grössten, und diese in Folge dessen unregelmässig gelagert. Die Wasserhüllen vergrössern sich durch Capillarwasser, so, dass die allerdings auch hier auftretende Volumsvergrösserung nicht hinreicht, die Adhäsion der Wasserhüllen durch die Attraction der festen Theilchen zu überwinden. Dadurch wird die Cohärenz der ganzen Masse so gelockert, dass die geringste Be-

1) Hauenschild, Wien. Akademie-Berichte 1871 LXI p. 201; Dingl. Journ. CCII *p. 386.*

[redacted]

wegung des Wassers durch alle Capillarräume fortleitet und unterstützt von der Schwerkraft, den Zerfall zu einem Pulver herbeiführt. Durch Anwendung von möglichst wenig Wasser, durch gleichmässiges Verdunsten des überschüssigen Wassers in der Luft, durch tüchtiges Abkneten und durch Druck wird die Molecularanziehung der in Hydratisirung begriffenen Magnesiatheilchen befördert, und sobald diese in Action tritt, das überschüssige Wasser durch bequeme Lagerung der Molecülgruppen verdrängt, und die Masse erlangt hierdurch die Fähigkeit, hinterher eindringendem Wasser zu widerstehen und zugleich fremde Körper zu verkitten. Schon dadurch wird der Mörtel beträchtlich fest, nun hat die Kohlensäure, in Wasser absorbirt, die Eigenschaft, kohlensauren Kalk in Lösung zu bringen; so wie sie aber in Action tritt, bemächtigt sich ihrer die Magnesia, indem sie die näher verwandte Säure statt des an Stelle einer Säure eingetretenen Hydratwassers eintauscht. Dadurch wird die Dichtigkeit und Unlöslickeit des Mörtels noch mehr vergrössert, und der Werth der Magnesia-Cemente bedeutend erhöht. Hieraus erklärt sich leicht, warum dünne Schichten viel schneller erhärten als Würfel, warum Sandzusatz (er befördert die Verdunstung) so vortheilhaft wirkt, warum das feinste gepulverte Material das beste ist, und warum dickere Schichten, einseitig an der Luft austrocknend, Risse bekommen.

V. Wartha[1]) (in Ofen) lieferte eine äusserst wichtige Arbeit über das Gattiren hydraulischer Kalke. Bekanntlich verwendet man schon seit langer Zeit zu Bauten in und über der Erde sowie im Wasser, gewöhnlichen Kalkmörtel mit Zusatz von mehr oder weniger Cement. W. A.

[redacted]

duktes war bräunlich-gelb; beim Vermengen mit Wasser liess sich auch bei vollständig ausgetrocknetem Material kaum eine merkliche Temperaturerhöhung wahrnehmen; das Binden trat innerhalb einer halben bis einer Stunde ein, die Erhärtung erfolgte ganz allmählig im Verlauf einiger Tage (besser in feuchter Luft als wenn der Cement sogleich nach dem Abbinden unter Wasser gesetzt wurde.) Das Produkt enthielt in 100 Theilen:

In Salzsäure unlöslich:		
Kieselsäure (grösstentheils als Sand)	8,99	
Kalk, Thonerde	1,31	
zusammen	10,30	10,30
In Salzsäure und bei nachheriger Behandlung des Rückstandes mit einer Lösung von kohlensaurem Natron löslich:		
Kieselsäure	30,76	
Thonerde	7,59	
Eisenoxyd	5,50	
Manganoxyd	2,39	
Kalk	39,06	
Magnesia	2,40	
Kali	1,22	
Natron	0,66	
zusammen	89,58	89,58
Bis zum Schmelzen erhitzt, Glühverlust	0,64	0,64
zusammen		100,52

Der Gehalt an kohlensaurem Eisenoxydul wurde im rohen Gestein durch Titrirung gefunden. Gewichtsverlust durch anhaltendes Glühen: 26,29 Proc.; mit verdünnter Salzsäure behandelt hinterliess der Mergel 41,05 Proc. Rückstand. Ungebrannt enthält demnach der Lábatlaner hydraulische Kalk in 100 Theilen:

	51,04	kohlensauren Kalk,
	3,61	kohlensaure Magnesia,
	1,94	kohlensaures Eisenoxydul,
	0,52	kohlensaures Manganoxydul,
	1,52	chemisch gebundenes Wasser,
zusammen	58,69	in verdünnter Salzsäure lösliche Substanz und
	41,31	unlösliche.
	100,00	

Das im Ringofen erbrannte Material zeigte immer noch 4—5 Proc. Kohlensäure, band aber dessenungeachtet viel besser ab, als wenn die Kohlensäure durch anhaltendes Glühen ganz entfernt wurde; ausserdem fanden sich noch geringe Quantitäten von schwefelsaurem Kalk, aus den Pyriten der verwendeten Braunkohle stammend, so wie denn das frische Material mit Salzsäure übergossen merkliche Mengen von Schwefelwasserstoff lieferte.

Auf Grund der analytischen Resultate muss man diesen Mergel als Zwischenglied zwischen Trass und sehr kalkarmen hydraulischen Kalken betrachten, denn es war vorauszusehen, dass bei so hohem Kieselsäuregehalt

ein relativ grosser Kalkzusatz möglich sein wird. Man sollte überhaupt solchem Gestein, welches mit weniger als 30 Proc. Kalk (im gebrannten Zustande) nicht mehr als hydraulischer Kalk verwendet werden kann, — meint der Verf. — mehr Aufmerksamkeit widmen, indem, wie aus seinen Versuchen hervorgeht, durch die gehörige Gattirung ganz vorzügliche Produkte hergestellt werden können. Zu den Gattirungs-Versuchen benutzte Verf. zwei, in unmittelbarer Nähe der Lábatlaner Brüche vorkommende Kalksteinsorten, einen röthlichen und einen gelblich-weissen mit folgender Zusammensetzung (im gebrannten Zustande):

röthlicher Kalkstein	
Kieselsäure .	2,44
Thonerde . .	1,15
Eisenoxyd .	1,45
Kalk . . .	94,66
Magnesia. .	0,30
Alkalien . .	Spuren
	100,00

gelblich-weisser	
Kalk	98,67
in Salzsäure unlöslich	1,33
	100,00

Verf. glaubte nun ganz entschieden in dem röthlichen Kalkstein ein ganz vorzügliches Material gefunden zu haben und nahm denselben zuerst vor. Eine Mischung von 100 Thln. Lábatlaner Kalk mit 5 Thln. röthlichem Kalk erwärmte sich mit Wasser gemengt erst nach 20—25 Minuten; nach [redacted]

die Herstellungskosten zu beeinflussen. Die Steine werden im Ringofen gleichzeitig gebrannt, passiren schon im gewünschten Verhältniss die Brechmaschine, werden dann in der Mühle und Siebtrommel gehörig gemengt, und gelangen ohne weitere Manipulationen zur Verpackung. Verf. hat gefunden, dass die am meisten gesuchten Eigenschaften, nämlich nicht zu rasches Abbinden, aber trotzdem Widerstand gegen fliessendes Wasser, einem Zusatz von 15 Thln. CaO zu dem oben besprochenen Grundmaterial entsprechen. Dieses Gemenge enthält in Procenten:

Kieselsäure	26,65
Thonerde	6,57
Eisenoxyd	4,77
Manganoxyd . . .	2,07
Kalk	46,66
Magnesia	2,08
Kali	1,06
Natron	0,57
unlösliche Kieselsäure .	7,73
in Salzsäure unlösliches Kalkaluminat . . .	1,29
Glühverlust	0,54
	100,00

und entspricht ungefähr dem Harwich-Cement [1]).

Die auffallende Erscheinung, dass schon geringe Quantitäten der ersterwähnten röthlichen Kalksorte das kieselsäurereiche Material unbrauchbar machten, kann sich durch zwei Umstände erklären, welche gleichzeitig wirken. Der eisenhaltige Kalkstein war todtgebrannt, wobei sich eine Eisenoxydkalk-Verbindung bildete, wie sie Michaëlis [2]) beschrieb und welche selbst mit Wasser in Berührung zersetzt wird, so zum Treiben und Reissen des Gemenges Veranlassung gab; andererseits aber löscht sich todtgebrannter Kalk viel langsamer und träger als hitziger reiner Aetzkalk, daher die vollständige Wasseraufnahme erst stattfand als der beigemengte Cement schon abgebunden hatte, und nun fiel in Folge der bedeutenden Volumveränderung das Stück auseinander, während der hitzige Kalk sich früher hydratisirend als der Cement abgebunden hat, zu keinen derartigen misslichen Erscheinungen Veranlassung geben kann. Diese Erklärung findet ihre Stütze in dem Versuch, den kieselsäure- und eisenhaltigen Thon bei möglichst niederer Temperatur zu brennen und dann mit hydraulischem Kalk zu mengen. Es gelang unter diesen Umständen bis 20 Theile Kalk auf 100 Thle. Cement zuzusetzen, ohne dass das frühere Reissen eintrat. Aus den mitgetheilten Versuchen geht entschieden hervor, wie wichtig die Natur und Art des Brennens solcher Kalksteine ist, welche zur Herstellung von Trass-Mörtel oder zum Probiren natürlicher oder künstlicher Puzzolanen verwendet werden sollen.

Mit englischem Portlandcement hat Verfasser nur wenige Versuche angestellt, da das nöthige Material fehlte; Verfasser fand aber, dass

1) Vergl. Mi [illegible] p. 67.

[redacted]

langsam bindender englischer Cement bis 10 Procent CaO vertrug, ohne die Probegläschen zu sprengen; durch diesen Zusatz wurde er bedeutend rascher bindend und widerstand früher fliessendem Wasser als vorher. Schliesslich theilt Verfasser noch einige Versuche mit, welche er anstellte um zu ermitteln welchen Einfluss geringe Quantitäten festen Natron-Wasserglases auf Kalk-Cementgemenge ausüben. Verfasser fand nun dass man mit dem Zusatz von Wasserglas sehr vorsichtig sein muss, und stellte als Maximal-Grenze 2 Thle. Natron-Wasserglas auf 100 Thle. hydraulischen Kalk und 15 Thle. Aetzkalk fest. In diesem Verhältniss gemengt, erhielt man ein vorzügliches Product, welches in kurzer Zeit Kieselsteinhärte erreichte; ging man aber um 1 Proc. höher, so verzögerte sich das Abbinden bedeutend, und ebenso die Erhärtung und der Widerstand gegen fliessendes Wasser. Die procentische Zusammensetzung obiger Mischung ist folgende:

Kieselsäure	7,45
Thonerde	6,47
Eisenoxyd	4,68
Manganoxyd	2,04
Kalk	45,84
Magnesia	2,05
Kali	1,05
Natron	0,96
unlösliche Kieselsäure	7,60
in Salzsäure unlösliches Kalkaluminat	1,27
Glühverlust	0,54
Wasser (im Wasserglas)	0,05

[redacted]

elches das durch Schmelzen von Eis gebildete Wasser in ein Maassgefäss btropfte. Nachdem die zu prüfenden Materialien constante Temperatur anenommen hatten, wurden die Mengen Wasser mit einander verglichen, welche ı demselben Zeitraum einerseits aus dem mit Kieselguhr umgebenen, andererеits aus dem anderweitig geschützten Kasten ausflossen, und wurde dadurch in directes Maass für die Mengen von Eis erhalten, welche unter diesen 'erhältnissen zum Schmelzen gelangten. So ergab sich Folgendes: 1. Für e 100 Gewichtstheile Eis, welche in dem mit Kieselguhr umgebenen Cylinder chmolzen, gelangten in demselben Zeitraum 235 Theile Eis zum Schmelzen, enn der Cylinder mit einer gleich dicken Schicht trockner leichter Ackererde mgeben war. Feuchte Erde, sowie feuchte Materialien allgemein, stellten ich ungünstiger. 2. Ebenfalls für je 100 Gewichtstheile Eis, umgeben mit Kieselguhr, schmolzen von dem mit trockner gesiebter Steinkohlenasche umebenen Eise 142 Theile. 3. Bei Anwendung von Kieselguhr einerseits und 'lachsschebe andererseits war die Menge von geschmolzenem Eis in beiden Kästen nahezu dieselbe, im Mittel unserer Versuche schmolzen im ersten Kasten 100, im zweiten 95 Theile Eis. Diese Versuche zeigen also, dass Kieselguhr und Flachsschebe dem Durchgange der Wärme den grössten Widertand entgegensetzen, dass trockene (und mehr noch feuchte) Steinkohlenasche eit weniger wirksam und endlich, dass Erde, diesen Materialien gegenüber, anz verwerflich ist.

Auf Grund dieser Erfahrungen und der nachstehenden Erwägungen mpfiehlt sich die Anwendung des Kieselguhrs für folgende Zwecke: 1. Zum Ausfüllen der Zwischenwandungen und zum Bedecken des Mauerwerks bei Eiskellern. Wenn beispielsweise ein Eiskeller, dessen Mauerwerk mit Erde mgeben war, bisher einen Abgang von 235 Centnern Eis durch Schmelzen rährend der wärmeren Jahreszeit erlitt, so wird man durch Anwendung des Kieselguhrs diesen Verlust bis auf 100 Centner vermindern können, soweit ämlich derselbe nicht etwa durch Oeffnen der Thüren und ähnliche Umstände edingt ist. In gleicher Weise wird sich der Verlust an Eis in mit Steinohlenasche umgebenen Eiskellern in dem Verhältniss von 142 auf 100 Centner ermindern lassen, falls man die Asche durch Kieselguhr ersetzt. Und hierbei ommt noch in Betracht, dass unsere Versuche mit trockner gesiebter Steinohlenasche angestellt wurden und somit für dieses Material ein weit günstigeres Resultat ergaben, als es in der Praxis zu erwarten steht. Für diesen Zweck esteht ein anderer grosser Vorzug des Kieselguhrs in der ausserordentlichen Leichtigkeit des Materials. Das Gewicht eines Cubikmeters trockner Erde schwankt, je nach ihrer Beschaffenheit, zwischen 1500 und 2050 Kilogramm, das der trocknen Steinkohlenasche zwischen 650 und 675 Kilogr., während ein gleiches Volum Kieselguhr nur 345 bis 413 Kilogramm unter denselben Umständen wiegt. Es wird also der Kieselguhr von allen genannten Materialien das Mauerwerk am wenigsten belasten und wird bei seiner Anwendung eine beträchtliche Ersparung in Bezug auf die erforderliche Dicke der Wölbungen und deren Widerlager eintreten können. Endlich ist der Kieselguhr nicht entzündlich, wird selbst im stärksten Feuer nicht verändert und schützt vollständig gegen das Eindringen von Ratten und Mäusen. Diese Eigenschaften

sichern dem Kieselguhr den Vorzug vor der Flachsschebe, der Lohe, dem Torf, Sägespänen und ähnlichen Materialien, welche dem Durchgange der Wärme einen annähernd ebensogrossen Widerstand entgegensetzen, dagegen den Nachtheil der Entzündlichkeit und Brennbarkeit besitzen, beim Aufbewahren faulen oder vermodern und demzufolge zusammenfallen, ja unter Umständen sich bis zur Selbstentzündung erhitzen. 2. In gleicher Weise bildet der Kieselguhr das zweckmässigste Material, um irgend welche andere Räume vor dem Eindringen der Sommerwärme zu schützen, also zur Herstellung von Lagerkellern mit constanter Temperatur und bedingt auch hierbei eine ausserordentliche Ersparung an Dicke des Mauerwerks. 3. Die Unveränderlichkeit selbst im stärksten Feuer, verbunden mit der unbegrenzten Haltbarkeit und der Undurchlässigkeit für Wärme, macht den Kieselguhr geeignet zum Schutz von Räumen, in denen Geld, Silberbarren und Werthpapiere aufbewahrt werden, zur Füllung der sichernden Schicht in feuerfesten Geldschränken, zur Umhüllung von Pulverkammern auf Schiffen und in allen ähnlichen Fällen. 4. Bei Bedeckung von Dampfkesseln mit Kieselguhr wird eine Ersparung an Brennmaterial erzielt werden, welche die Anschaffungskosten in kürzester Frist ersetzt. Denn die obigen Versuche gelten in ganz gleicher Weise für den Verlust an Wärme, der eintreten wird, je nachdem man den Kessel mit Steinkohlenasche oder mit Kieselguhr bedeckt. Dieser Verlust wird sich auch in diesem Falle annähernd wie 3 zu 2 verhalten, $^1/_3$ der Wärme, welche die aus Steinkohlenasche bestehende Bedeckung durchdringt, wird bei Anwendung von Kieselguhr erhalten werden und nutzbar gemacht werden können.

[redacted]

wenig plastischem Thon, von gelbem, sandigem Thon und endlich von körnigem vulkanischen Tuff in einer Stärke von 24, 18 und 6 Zoll. Gegen Süden keilen sich die Thone im Hangenden des Lagers allmälig aus. Nach der Analyse von Tasche enthält die Infusorienerde,[1]) bei 100° C. getrocknet,

91,5 Kieselsäure,
0,5 Eisenoxyd,
8,0 Wasser und organische Beimengungen.

Die Verwendung des Wasserglases in der Bautechnik beruht hauptsächlich darauf, dass das Wasserglas mit dem kohlensauren Kalk und Aetzkalk eines Mauerverputzes eine chemische Verbindung in der Art eingeht, dass es beide in kieselsauren Kalk verwandelt, welcher im Stand ist, den Einflüssen von Luft und Feuchtigkeit in viel höherm Grad zu widerstehen, als dies vorher der Fall war. Aber auch fast allen Gegenständen von gebranntem Thon, wie Thonplatten, Backsteinen, Dachziegeln etc., sowie auch den meisten porösen, leicht verwitterbaren Sandsteinen, von welchen das Wasserglas mit grosser Begierde eingesogen wird, theilt es eine ausserordentliche Festigkeit mit. Es sind Beispiele bekannt, dass ganz mürbe Thonplatten, nachdem sie mit Wasserglas getränkt, über die Feuerung eines Abdampfofens gelegt, in welchem auch häufig saure Dämpfe entwickelt wurden, nach einem Zeitraum von 12 Jahren ganz unverändert blieben. Es dürfte daher bei der Ausführung von Neubauten, welche nicht verputzt werden sollen, mögen sie nun aus Back- oder Sandsteinen bestehen, ein Wasserglasanstrich stets zu empfehlen sein.

Man verwendet, bemerkt hierüber H. Wagner[2]), das Kaliwasserglas, das Natronwasserglas, das Doppelwasserglas und das Fixirungswasserglas. Für den technischen Gebrauch des Doppelwasserglases genügt es, 3 Maasstheile concentrirtes Kaliwasserglas mit 2 Maasstheilen concentrirtem Natronwasserglas zu mischen. Das Fixirungswasserglas ist ein mit Kieselerde vollständig gesättigtes Kaliwasserglas, dem eine Portion Natrium-Kieselfeuchtigkeit beigegeben wird, und zwar auf 3 Maasstheile concentrirtes Kaliwasserglas 1 Masstheil Natrium-Kieselfeuchtigkeit. Letztere wird dargestellt, indem man 3 Thle. reines wasserfreies kohlensaures Natron mit 2 Thln. Quarzpulver zusammenschmilzt und hieraus eine concentrirte Lösung macht. Das Fixirungswasserglas hat die vortheilhafte Eigenschaft, dass bei seiner Anwendung keine Auswitterungen von kohlensaurem Natron stattfinden und der Anstrich nicht unrein und fleckig wird, weshalb es bei der Ornament- und Zimmermalerei beliebt ist. Bei allen Wasserglasanstrichen kommt es sehr auf den Grad der Verdünnung an und dürfen die hier gegebenen Verhältnisse nicht unberücksichtigt bleiben, wenn die Ausführung gelingen soll. Welche Art von Wasserglas nun auch verwendet werden soll, immer wird das 33 grädige beim ersten Anstrich mit seiner zweifachen Gewichtsmenge, beim zweiten und dritten

1) Jahresbericht 1856 p. 114, 119; 1869 p. 702; 1869 p. 703; 1870 p. 318.
2) H. Wagner, Hess. Gewerbebl. 1872 p. 230; Deutsche Industriez. 1872 p. 273.

Anstrich aber mit der gleichen Gewichtsmenge Regen- oder Flusswasser verdünnt. 66 grädiges wird beim ersten Anstrich mit 5, beim zweiten und dritten mit $2^1/_2$ Gewichtstheilen verdünnt. Auch beim einfachen Tränken von Sand- und Backsteinarbeiten bleiben diese Verhältnisse dieselben. Auf eine Fläche von 100 □ Meter benöthigt man etwa

zum 1. Anstrich	4 Pfd.	Wasserglas	von	33°	und	12 Pfd.	Wasser
,, 2. ,,	4 ,,	,,	,,	33°	,,	8 ,,	,,
,, 3. ,,	3 ,,	,,	,,	33°	,,	6 ,,	,,

Wenn man nun auf einer Mauerwand eine Wasserglasfarbe schön und dauerhaft anbringen will, so hat man vorzüglich auf den Verputz Bedacht zu nehmen. Die Hauptaufgabe ist, demselben durch und durch eine gleiche steinartige Festigkeit zu geben und ihn gleichsam mit der Mauer zu verschmelzen, zugleich aber auch dabei zu erzielen, dass er das Wasserglas gut und an allen Stellen gleichmässig einsaugt. Um dies zu erreichen, muss der Bewurf mehr mager als fett sein; zu kalkhaltiger Mörtel würde das Wasserglas nur schwer eindringen lassen und auch Sprünge verursachen, die wohl zu vermeiden sind. Derselbe muss gut ausgetrocknet und längere Zeit der Luft ausgesetzt sein, damit er sich in halbkohlensauren Kalk verwandeln kann, weil im andern Fall der Aetzkalk das Wasserglas zum Theil zersetzen würde. Die so vorbereitete Mauer wird mit 33 grädigem Natron- oder Doppelwasserglas getränkt und zwar wird bei der Verdünnung des Wasserglases bei den verschiedenen Anstrichen stets verfahren, wie dies oben angegeben wurde. Bei grösseren Flächen bedient man sich vortheilhaft kleiner Regenspritzen, deren Strahl in Form eines feinen Regens vertheilt wird, indem man ihn durch eine mit feinen Oeffnungen versehene Siebplatte treibt. Man kann diese Operation wohl 2 bis 3 Mal wiederholen, jedoch ist sehr darauf zu achten, dass die Poren der Wand nicht durch zu häufiges Auftragen oder auch zu concentrirte Lösungen geschlossen und zur Aufnahme der hierauf folgenden Farben untauglich gemacht werden. Um ganz sicher zu gehen und einen bis in's Innere gleichmässigen Untergrund herzustellen, bereitet man sich aber am besten einen Wasserglasmörtel, der in folgender Art dargestellt wird. 10 Theile scharfer trockener Sand und 3 Theile an der Luft zerfallener Aetzkalk (den man am leichtesten erhält, wenn man frischgebrannten Kalk mit so viel Wasser bespritzt und häufig umarbeitet, bis er zu einem feinen Pulver zerfallen ist) werden mit 2 Theilen Kreide oder Kalksteinpulver gleichmässig trocken gemengt und durch ein mittelfeines Sieb geschlagen, alsdann wird diese Mischung mit einer 33 grädigen Natronwasserglaslösung, die mit 2 Gewichtstheilen Wasser verdünnt ist, derart zu einem plastischen Teig verarbeitet, dass er wie gewöhnlicher Mörtel zum Verputz verwendet werden kann. Dieser Mörtel leistet auch beim Ausfugen von Backsteinmauern und überall da, wo es gilt, gegen Luft und Feuchtigkeit zu schützen, gute Dienste. Je nachdem man etwas mehr Sand oder Kreide zusetzt, in manchen Fällen auch die Wasserglaslösung etwas concentrirter anwendet, wird seine Natur dem entsprechend verschieden sein. Nach dem Austrocknen, was in wenigen Tagen stattfindet, wird er stein- ... t und soll nun mit einer Natronwasserglaslösung (die billiger als Kali-

wasserglas und zu diesem Zwecke vollständig ausreichend ist)
schriebenen Art wiederholt getränkt werden.

Ist nun der Untergrund auf die eine oder andere Art herge
kann man nach dem Austrocknen zum sofortigen Farbanstrich
Die zu verwendenden Farben werden, bevor sie mit Wasserglas i
kommen, mit so viel Regen- oder Flusswasser benetzt, dass si
vollständig durchdrungen sind, ohne dabei flüssig zu werden. J
und gleichmässiger dieser Farbeteig ist, desto besser vermischt er
mit dem Wasserglase und um so weniger ist ein Gerinnen der
fürchten. Auch hier werden die verschiedenen Anstriche so au
angegeben, nur verwendet man hier gern Doppelwasserglas
4 Stunden kann ein neuer Anstrich erfolgen und wenn ein Au
kohlensaurem Natron befürchtet wird, so ist es rathsam, den letz
mit Fixirungswasserglas auszuführen. Wünscht man einen gew
dem demjenigen der Oelfarben gleicht, so überfährt man den letz
nach dem Trocknen mit einer recht verdünnten Lösung von Fixirung
sorge aber dafür, dass so gut wie möglich verzogen wird, um bei
vielleicht weniger gut aufsaugen, eine Gleichmässigkeit herzuste
Wahl der verschiedenen Farben ist keineswegs gleichgiltig, da vi
zu dem Wasserglase so grosse Verwandschaft haben, dass sie, k
der Berührung, sofort zu einer unbrauchbaren Masse gerinnen, w
caput mortuum des Handels oft vorkommt, wenn es von seiner E
noch freie Schwefelsäure enthält. Andere Farben werden in
wesentlich verändert; aus diesem Grunde sind z. B. keine aus dem
Bleiche stammenden Farben zu verwenden, weil sie früher ode
bleichen. Nichtsdestoweniger bleibt aber die Wahl der zwe
Farben noch eine so ausserordentlich mannigfaltige, dass man n
Verlegenheit kommen kann.

L. Grunn[1] (in Paris) verbreitet sich eingehend über die A
der Ringöfen[2] zum Brennen des Kalkes.

J. Fletcher und Söhne[3]) liessen sich (für England) ei
mühle mit Selbstentlerungs-Apparate patentiren.

Th. Behrmann[4]) lieferte Beiträge zur Cementprüfu
(d. h. zur Bestimmung der absoluten Festigkeit).

---

1) Vergl. Jahresbericht 1872 p. 464.

2) Jahresbericht 1862 p. 377; 1863 p. 428; 1864 p. 355; 1870

3) J. Fletcher und Söhne, Engineering 1870 Nov. p. 393;
CCIII p. 94.

4) Th. Behrmann, H. Seger's Notizblatt des deutschen Vere
waarenfabrikation 1872 p. 179.

Literatur über Glasfabrikation, Keramik und Mörtel.

Die durch Entschliessung des k. preuss. Handelsministeriums vom 9. August 1870 erfolgte Aufhebung des Hoffmann-Licht'schen Patentes hat viel Staub aufgewirbelt und heftige Angriffe erfahren. Bekanntlich gründet sich die Aufhebung des Patentes auf den von R. Weber und P. Löff (vergl. Jahresbericht 1870 p. 325 u. 369) versuchten Nachweis, dass der Hoffmann-Licht'sche Ringofen nur eine Nachbildung eines von Arnold 1839 in Fürstenwalde bei Berlin erfundenen Ofens sei. Mit dieser (auf alle Fälle einseitigen) Anschauung sind nun viele Techniker nicht einverstanden und es hat an einer herben Kritik der erwähnten Entschliessung nicht gefehlt. Unter den Brochüren, welche die Hoffmann-Licht'sche Patentfrage eingehend erörtern und die Ansicht Löff-Weber's auch mit Rechtsgründen zu bekämpfen suchen, sind folgende hervorzuheben:

1, H. Seger, Der Rechtsbestand des Hoffmann'schen Ringofenprivilegiums vom Standpunkte der Thatsachen; Berlin 1872;

2, Carl Reuleaux (Ingenieur aus Turin), Auch eine Alabamafrage. Abhandlung über die Aufhebung des Hoffmann-Licht'schen Patentes und deren Consequenzen für das Ausland. Berlin 1872. C. Beelitz.

V. Gruppe.

Technologie der Nahrungsmittel.

Getreide und Mehl.

G. Hofacker[1]) (in Stuttgart) beschreibt die Getreide-Schälmaschine von M. Nolden[2]). Im Wesentlichen sind sich die verschiedenen Getreidearten ziemlich gleich; wir wollen die wichtigste, den Weizen, zur näheren Betrachtung herauswählen. Das Weizenkorn ist zum Schutze der Samenkörper gegen die Einflüsse der Atmosphäre in eine Hülle gekleidet, welche in mehreren Häutchen über einander liegt, unverdaulich ist und nach Mèges-Mouriès circa 8 Procent vom Gewichte des ganzen Kornes beträgt. Der Samenkörper besteht aus neben einander gelagerten Zellen, welche die mehlige Masse bilden; diese sind von der sogenannten Embryonar-Membran, einem feinen innern Häutchen, umgeben, an welche sich der Embryo oder Keimling anschliesst. Die Embryonar-Membran spielt beim Keimen und der Ernährung eine sehr wichtige Rolle und enthält einen eigenthümlichen Stoff, Cerealin genannt, welcher die leichte Verdauung des Brodes bedingt. Brod, in welchem kein Cerealin ist, quillt im Magen auf und wird nur langsam verdaut, während cerealinhaltiges Brod sich im Magen in eine flüssige Masse verwandelt. Die Bestandtheile der mehligen Masse sind Kleber, ein stickstoffhaltiger Körper, und Stärkemehl, ein stickstofffreier Körper. Das Verhältniss dieser zwei Körper bleibt sich jedoch nicht durch die ganze Masse gleich, sondern zunächst der Embryonar-Membran ist sie am kleberreichsten und wird bis zur Mitte immer kleberärmer. Ebenso ist ihre Consistenz und Farbe nicht überall dieselbe. In der Mitte, dem Kern, befinden sich die weichsten und weissesten Theile. Der Samenkörper in seiner Gesammtheit enthält alle Factoren, um ein leicht verdauliches und nahrhaftes Brod herzustellen. Den einzelnen Theilen für sich fehlt der eine oder der andere Factor — hiernach wäre das zweckentsprechendste Mahlverfahren, die unverdauliche Hülle zu entfernen und den ganzen von der Hülle befreiten Samenkörper zu einer Sorte Mehl zu vermahlen.

1) Privatmittheilung vom 27. März 1872.
2) Vergl. Jahresbericht 1862 p. 389.

Die Müllerei hat bis zum Anfang dieses Jahrhunderts wenig Fortschritte gemacht. Das ganze noch mit der Hülle versehene Korn wurde zerquetscht und zermahlen und im Laufe des Mahlprocesses die Hülle möglichst geschieden. Natürlicher Weise sind zwei Körper, welche man zusammen mahlt, schwierig wieder zu trennen. So kam es auch, dass die Ausbeute an verschiedenen Mehlsorten nur circa 70 Procent betrug, die Kleie und Abgang 30 Procent. Da die Hülle nur 8 Procent ausmacht, so gingen 22 Procent des Samenkörpers in die Kleie und waren für die menschliche Nahrung verloren. Die Embryonar-Membran und die kleberreichen Theile blieben in der Kleie und den dunkeln Mehlsorten und fehlten also in den feinen weisseren, woher es auch z. B. kommt, dass schwarzes Brod nahrhafter ist als weisses.

Die neuen Hülfsmittel der Mechanik und Maschinenkunde machten sich auch in der Müllerei geltend. Man ersann und construirte die verschiedenartigsten Vorrichtungen, um die einzelnen Theile des Samenkörpers möglichst zu trennen. Die Kunstmühlen entstanden. Die Kunst des Müllers concentrirte sich in Herstellung eines möglichst weissen Mehles, d. h. möglichste Trennung der hellen von den dunkleren Theilen des Mehlkörpers, welches Verfahren in der Griesmüllerei seinen Höhepunkt erreichte. Alle die mannichfaltigen Einrichtungen, welche hierzu erforderlich waren, und denen sich täglich neue zugesellen, waren indessen mit grossen Kosten verknüpft, weswegen der Umsatz vermehrt werden musste, um das Geschäft rentabel zu machen. In der neuesten Zeit machen die billigen Kohlenpreise und die Herabsetzung der Frachten die Wasserkräfte entbehrlicher, die Bezugsquellen der Früchte und der Abfluss des Mehles können daher bei Anlage einer Mühle mehr Berücksichtigung finden und an manchen Orten erhoben sich die grossen Dampfmühlen. Das grosse Capital verdrängt den kleinen Betrieb. Die kleine Wassermühle fristet ihr Leben nur noch als Kundenmühle, welche um Lohn arbeitet. Allein trotz aller dieser Neuerungen stieg die Ausbeute an Mehl nicht wesentlich, da der Samenkörper nach wie vor mit der Hülle zerkleinert wird. Eine durchgreifende Besserung liess sich nur dann erwarten, wenn es gelang, die Hülle vor der Zerkleinerung zu trennen. Die Getreide-Schälmaschine hat dies Problem (bis zu einem gewissen Grade? d. Red.) gelöst.

Die vollkommenste Getreide-Schälmaschine ist — nach der Meinung des Verf's. — die von Melchior Nolden erfundene.[1] Dieselbe schält alle Arten von Früchten auf's Vollkommenste und zwar 6—10 Centner per Stunde, ohne den Samenkörper im Geringsten anzugreifen. Das Ausbringen an Mehl wird dadurch nach einer Expertise, welche einer der ersten Schweizermüller, Kappeler, damit vornahm, auf 87 Proc. erhöht. Auf der Kunstmühle des Grafen Ad. Potocki stellte sich die Ausbeute an feinstem Mehl aus ungeschältem Weizen auf 35 Procent, und derselbe Weizen, mit der Nolden'schen Maschine geschält, ergab eine Ausbeute von 65 Procent feinstem Mehl. Hierbei wurden auf einem französischen Mahlgang in

1) Leider ist die von M. Nolden construirte Schälmaschine nirgends beschrieben. D. Red.

24 Stunden 12 Malter ungeschälter und 18 Malter geschälter Weizen zu feinem Mehle vermahlen. Die Maschine vereinfacht den Mahlprocess ausserordentlich und macht zahllose kostspielige Einrichtungen, welche zur Ausscheidung der Kleie dienten, entbehrlich. Indem sie schält, putzt sie die Körner zu gleicher Zeit, so dass die Putzmaschinen in Zukunft wegfallen. Sie liefert das Mehl in der natürlichen Weise, da der verunreinigende Theil, die Hülle, vor dem Zermahlen entfernt wird. Die Nolden'sche Schälmaschine hat den grossen Vortheil, sich nicht abzunützen; die Schälvorrichtung bleibt dauernd scharf, und da geschälte Frucht die Mahlsteine weniger angreift als ungeschälte, so vermindert sie das häufige Schärfen derselben. Den Kundenmühlen bietet sie den grossen Nutzen, dass mit wenig Unkosten ein schönes Mehl erzielt und ihr Umsatz bedeutend vermehrt werden kann, da geschälte Frucht sich $1^1/_2$ mal leichter und schneller mahlt als ungeschälte. Versuche, welche auf der Neumühle bei Frankfurt damit angestellt wurden, ergaben für 6600 Pfund ungeschält vermahlenen Weizen einen Erlös von 42 fl. und für 6600 Pfund geschälten Weizen einen Erlös von 62 fl. Nehmen wir den jährlichen Verbrauch an Getreide per Kopf zu 3 Centner an, demnach in Sachsen mit 1 Million 700,000 Einwohner zu 5 Million 100,000 Centner; nehmen wir ferner an, und wir werden nicht zu niedrig greifen, dass die Ausbeute an Mehl in allen Mühlen zusammen im Durchschnitt 75 Procent beträgt, so wird durch die allgemeine Anwendung der Schälmaschine, wodurch sich die Mehrausbeute um 12 Procent erhöht, ein Mehrgewinn von 612,000 Centner Mehl statt derselben Menge Kleie erzielt. Rechnen wir den Centner Mehl im Durchschnitt zu 9 fl. und den Centner Kleie zu 4 fl., so beträgt der jährliche Nutzen für Sachsen 3 Millionen 60,000 fl. Es ist klar, dass die Brodpreise in Folge dessen fallen werden. Das Brod wird übrigens durch die Anwendung der Schälmaschine auch leicht verdaulicher und nahrhafter, da die Embryonar-Membran und die kleberreichen Theile nicht mehr in die Kleie gehen. Dem Einwurf gegen die Schälmaschine wird man nicht zu begegnen brauchen, dass man eben Kleie zum Füttern brauche, da man ja Mehl für Kleie erhält, gerade so wenig, als eine Hechelmaschine verworfen werden wird, wenn sie statt zehn Pfund Abwerg fünf Pfund Abwerg und fünf Pfund Flachs liefert. Rissmann[1]) construirte ebenfalls eine Getreide-Schälmaschine.

E. W. Newton[2]) liess sich (in England) für R. B. Fitto in Philadelphia folgendes Verfahren der Behandlung von Getreidekörnern patentiren. Das Korn wird in ein Netz von Eisendraht gebracht und dieses in einen Cylinder kochenden Wassers gehängt. Nach einiger Zeit wird das Wasser durch einen Hahn abgelassen und erhitzte Luft in den Cylinder geleitet, bis das Korn dürr getrocknet worden. Schadhaft gewordenes Getreide kann auf diese Weise wieder in geniessbaren Zustand übergeführt werden. Getreide, das rein und unverdorben, braucht man nur mit heisser Luft, nicht mit Wasser zu behandeln, bevor es dem Mahlen unterworfen wird, — man

1) Rissmann, Polyt. Centralbl. 1872 p. 580.
2) E. W. Newton, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 340.

[redacted]

verwandelt hierdurch die Stärke in Dextrin und gewinnt so ein in diätetischer Beziehung besseres Mehl.

In der Juli-Versammlung 1871 des Vereines zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen theilte Fabrikbesitzer Beringer[1]) mit Bezug auf ein Gutachten der Abtheilung für Chemie und Physik mit, dass der niederösterreichische Gewerbeverein sich mit der Erforschung der Ursachen der Mehlexplosionen in Mühlen beschäftigt habe. Es sei vom Herrn Eckstein auf die bekannte Erzeugung des Blitzes auf Theatern durch Bärlappsamen (*Semen Lycopodii*) hingewiesen worden. Es gelinge zwar nicht, das gewöhnliche Mehl auf dieselbe Weise zum Verpuffen zu bringen; indessen, wenn man das Mehl zuvor im Wasserbade auf 30° C. erhitze, trete dieselbe Erscheinung ein, wie beim Lycopodium. Wahrscheinlich geschehen also die Explosionen in Mühlen dadurch, dass sich das Mehl beim raschen Gange der Mahlgänge erhitze, und wenn zufällig ein Funke durch die Reibung der harten Steine entstehe, die Entzündung und Explosion des Mehles herbeigeführt werde. Der Grund, warum solche Explosionen früher nicht oder doch seltener stattgefunden haben, liege darin, dass die alten Müller das Getreide genetzt hätten, während dies in den Dampfmühlen nicht geschehe. Gegen die Bemerkung, dass diese Erklärung immer nur eine Hypothese sei, und die Richtigkeit der Annahme erst durch Versuche erwiesen werden müsse, machte der Vortragende geltend, dass die gleichen Bedingungen, die Erhitzung des Mehles und das Funkengeben der Steine, sich nur schwer würden künstlich erzielen lassen, und dass die Richtigkeit der Annahme doch mehr als wahr-

[redacted]

I.

standtheile.	Stamm-baum-Weizen.		Prinz Albert-Weizen.		Braviks-reed Weizen.		Weisser flandrisch. Sammt-weizen.		Rheinisch. Weizen von Cleve.	
	L. t.	100° t.	L. t.	100° t.	L. t.	100° t.	L. t.	100° t.	L. t.	100° t.
tigkeit . .	12,75	—	12,44	—	12,27	—	12,28	—	12,35	—
e	64,58	74,02	64,36	73,51	61,37	90,17	62,22	70,99	63,10	72,79
liche Asche .	1,00	1,15	0,60	0,69	0,53	0,61	0,10	0,11	0,20	0,23
. . . . . .	1,61	1,96	1,75	2,03	1,56	1,79	2,28	2,40	1,78	2,05
offe . . .	2,71	3,11	2,65	3,07	4,16	4,76	4,30	4,90	3,86	4,45
l. Albuminate	9,65	11,11	9,53	10,89	11,29	12,93	9,48	11,21	9,56	11,04
in	1,53	1,76	1,99	2,28	4,60	5,27	4,02	4,58	1,62	1,82
r	1,39	1,60	1,36	1,56	0,93	1,07	0,53	0,58	0,51	0,59
Album. (Im wässerigen Extracte best.)	0,29	0,35	0,33	0,38	0,84	0,96	1,66	1,79	1,38	1,59
Asche (Im wässerigen Extracte best.)	0,71	0,82	0,91	1,05	1,42	1,63	1,38	1,57	1,44	1,66
ctivstoffe (Im wässerigen Extracte best.)	3,59	4,12	3,94	4,54	0,71	0,81	1,64	1,87	3,27	3,78
Summe	99,81	100,00	99,86	100,00	99,58	100,00	99,89	100,00	99,09	100,00

II.

ndtheile.	Roggen.		Gerste.		Hafer.		Mais.		Reis.	
	L. t.	100° t.	L. t.	100° t.	L. t.	100° t.	L. t.	100° t.	L. t.	100° t.
tigkeit	13,85	—	13,88	—	13,61	—	13,89	—	12,51	—
e	56,41	65,60	54,07	62,65	45,78	53,62	62,69	72,27	74,80	85,41
l. Asche	0,22	0,24	1,07	1,23	2,33	2,73	0,33	0,38	0,39	0,45
	2,17	2,52	2,66	3,08	4,20	4,92	4,36	5,03	0,78	0,90
offe	3,93	4,22	7,76	8,88	16,21	18,98	4,19	4,82	0,76	0,87
l. Albu-nate	9,11	10,60	12,43	14,28	10,36	12,13	8,63	9,95	8,78	10,01
in	4,97	5,78	1,70	1,96	1,25	1,46	0,76	0,83	1,11	1,27
r	1,87	2,17	2,43	2,71	0,32	0,37	1,38	1,59	Spur.	Spur.
l. m. (Im wässerigen Extracte best.)	3,33	3,87	1,77	2,05	2,30	2,69	1,87	2,16	0,41	0,46
l. ne (Im wässerigen Extracte best.)	1,23	1,50	1,26	1,45	1,23	1,44	1,15	1,32	0,45	0,51
ac-ffe (Im wässerigen Extracte best.)	3,01	3,50	1,50	1,73	1,42	1,66	1,43	1,65	0,11	0,12
mme	99,89	100,00	100,53	100,00	99,01	100,00	100,68	100,00	100,18	100,00

III.

Bestandtheile.		Hirse.		Buchweizen.		Dinkel.		Spelz.	
		L. t.	100° t.	L. t.	100° t.	L. t.	100° t.	L. t.	100° t.
Feuchtigkeit . .		12,90	—	12,72	—	12,82	—	13,10	—
Stärke		60,22	69,20	67,82	77,64	61,61	71,13	61,72	71,60
Unlösliche Asche .		0,56	0,64	0,54	0,61	0,65	0,75	0,52	0,60
Fett		4,17	4,79	2,53	2,89	2,96	3,42	2,53	2,72
Zellstoffe . . .		3,73	4,28	1,79	2,05	2,27	2,62	2,92	3,38
Unlösl. Albuminate		14,11	16,22	6,47	7,40	9,47	10,94	9,03	10,77
Dextrin		1,12	1,29	—	—	1,32	1,52	2,12	2,46
Zucker		0,45	0,52	—	—	6,92	1,06	1,06	1,23
Lösl. Album.	Im wässerigen Extracte best.	1,18	1,36	4,08	4,67	2,43	2,81	2,27	2,63
Lösl. Asche		1,03	1,18	0,96	1,09	1,30	1,50	1,39	1,61
Extractivstoffe		0,45	0,52	3,20	3,65	3,68	4,25	2,59	3,00
Summe		99,92	100,00	100,01	100,00	99,43	100,00	99,25	100,00

angewendete Apparat besteht in einem halbcylindrischen Gefässe von Eisenblech mit halbkugelförmigem Boden. Der obere Boden ist mit einem luftdicht zu verschliessendem Mannloch zum Einbringen des Getreides, einem Rohr mit Hahn zum Auspumpen der Luft und einem kleinen Bourdon'schen Manometer versehen. Der untere Boden hat eine Oeffnung zum Autsritt des Getreides, welches direct in einen darunter gebrachten Sack fällt; diese Oeffnung ist durch einen inneren Deckel, welcher durch eine Schraube gegen den Rand derselben angedrückt werden kann, ebenfalls dicht verschliessbar.

Der Inhalt des Apparates beträgt 10 Kubikmeter; derselbe kann also 100 Hektoliter Korn aufnehmen. Nachdem er gefüllt ist, wird mittelst einer Luftpumpe, welche man durch ein Rohr mit der auf dem oberen Boden des Gefässes befindlichen Röhre in Verbindung setzt, das Vacuum hergestellt. Man braucht jedoch die Luft nur so weit auszupumpen, dass das Manometer anfangs im Inneren des Apparates noch einen Druck von 10 bis 12 Centim. Quecksilbersäule anzeigt, damit die in dem Korn enthaltenen Insekten sicher getödtet werden; später kann der Druck ohne Nachtheil grösser werden. Louvel schätzt den Preis eines solchen beweglichen Kornspeichers von 100 Hektoliter Inhalt auf 750 Frcs. und den der Luftpumpe auf 800 Frcs.; der Gesammtpreis des Apparates würde hiernach mit Einschluss der Nebentheile (Röhren, Manometer) circa 1650 Fr. betragen; eine einzige Luftpumpe reicht jedoch für viele Gefässe aus. Durch diese Aufbewahrungsart wird das Getreide nach Louvel vor jeder nachtheiligen Veränderung durch Selbsttmischung geschützt. Selbst solches Getreide, welches, weil es zu viel [illegible]it enthält, unter gewöhnlichen Umständen Neigung haben würde [illegible]zen, geht im Vacuum durch Verdunstung der überschüssigen [illegible] rasch in einen solchen Zustand über, dass es nicht mehr verdirbt.

Ebenso wird das Getreide durch die Aufbewahrung im Vacuum vor jeder Beschädigung durch äussere Einflüsse sicher gestellt und erleidet also, wenn es so aufbewahrt wird, keinen Abgang. Louvel hat namentlich durch Versuche constatirt, dass in seinen Apparaten der Kornwurm nicht nur sich nicht vermehrt, sondern auch keine zerstörende Wirkung auf das Korn ausübt, dass er in denselben stirbt und in einigen Tagen vertrocknet. Der Apparat bedarf keiner weiteren Aufsicht, als dass man von Zeit zu Zeit durch Beobachtung des Manometers sich versichert, dass das Vacuum noch genügend besteht. Er eignet sich auch zur Aufbewahrung von Mehl, Schiffszwieback, trockenen Gemüsen und anderen Esswaaren. Die von Louvel bezüglich der Wirksamkeit seines Apparates gemachten Angaben sind durch die Ergebnisse eines Versuches, welcher in Gegenwart einer Commission von Sachverständigen (u. A. Marschall Vaillant und Boussingault) auf dem Versuchs-Pachthofe zu Vincennes ausgeführt wurde, bestätigt worden. Dieser Versuch wurde mit drei Apparaten von je 50 Hektoliter Inhalt angestellt. Am 15. Juli 1867 beschickte man den einen derselben mit Korn von schöner Qualität, welchem man ungefähr 20 Liter vollkommen lebendige Kornwürmer zugesetzt hatte; in den zweiten brachte man verdorbenen Schiffszwieback, der halb von Insecten zerstört war, und in welchem man die Gegenwart lebendiger Larven und Kornwürmer erkannt hatte, in den dritten brachte man zehn Säcke Mehl von 101 Kilogrm. Gewicht. Nachdem die Luft aus den drei Apparaten so weit ausgepumpt war, dass die Manometer noch einen Druck von 10 Centim. Quecksilbersäule in denselben anzeigten, liess man sie bis zum 24. Januar 1868, also über ein halbes Jahr lang, im Freien, allen Einflüssen der Witterung, dem Sonnenschein, dem Regen, dem Frost ausgesetzt, stehen. Die Manometer waren nun etwas gesunken; der Druck im Inneren der Apparate betrug nämlich 40 Centimeter, was die Experimentatoren einer durch die Ausdehnung der Luft begünstigten Verdunstung von Wasser zuschrieben. Das Korn hatte keine Veränderung erlitten; es war sehr trocken und hatte seine Keimkraft unvermindert behalten; die Kornwürmer waren alle todt, vertrocknet, zerreiblich. Der Zwieback hatte noch das frühere Ansehen; aber die Insecten waren vollständig zerstört und vertrocknet. Das Mehl hatte sich vollkommen gut erhalten. Diesen Resultaten gegenüber war die Commission, welche im Auftrage der Pariser Akademie das Louvel'sche Verfahren zu beurtheilen hatte (bestehend aus Brongniart, Decaisne, Peligot und Bussy), der Ansicht, dass dieses Verfahren den vorgesetzten Zweck erreichen lasse, dass es industriell anwendbar sei, und dass es besonders für den Transport des Mehles nützlich sein würde. Nach der Ansicht der Commission ist Louvel's Verfahren zu empfehlen, wenn es sich um die Conservation grosser Proviantvorräthe handelt.

Raab[1]) hat eine Reihe von Untersuchungen der verschiedensten Kartoffelsorten rücksichtlich ihres Gehaltes an Stärkemehl und Trockensubstanz ausgeführt und ist zu folgenden Resultaten gelangt:

---

1) Raab, Jahrbuch f. Pharm. 1872 XXXVII p. 204; Chem. Centralbl. 1872 p. 424.

Nr.	Name der Sorten	Procentgeh. an	
		Stärke	Trocken-substanz
1.	St. Jean au Segonzac	25,75	33,65
2.	Erfurter, röthlich fein	26	34
3.	Engl. frühe Dulmahog	25,85	33,74
4.	Early Goodrich, amerik.	26,09	34,25
5.	Engl. British-Queen	26	34
6.	Ueberfluss	26	34
7.	Rothe Fisch	26	34
8.	Röthliche Nieren	26	34
9.	Prolific (Bresees)	25,96	34,03
10.	August-Nieren	25,95	33,99
11.	Prince of Wales	25,95	33,99
12.	Weisse Speck-Kartoffel	25,84	33,82
13.	Frühe Rosenkartoffel amerikanische	25,80	33,66
14.	Climax, amerik.	25,78	33,75
15.	Harrison's, amerik.	25,77	33,70
16.	Engl. Flourball	25,74	33,64
17.	Algier	25,74	33,64
18.	Bestfrühe 6 Wochen	25,74	33,64
19.	Dykemann	25,74	33,64
20.	Farinosa	25,26	34,00
21.	Early Callao, amerik.	25,74	33,64
22.	The Queens Potatoe	25,27	31,10
23.	Röthliche Pfirsiche	22,05	29,85

Nr.	Namen der Sorten	Procentgeh. an	
		Stärke	Trocken-substanz
53.	Blaue mittelfrühe Nieren	9,79	15,64
54.	Blaue Mandel, kleinste	9,41	16,82
55.	Weisse Mandel, selten, sehr klein, 1 St. 0,7 Grm.	25,80	33,71
	schwer	25,80	33,71
56.	Marjolin, Nieren, gelblichweiss	14,04	21,60
57.	Reine Blanche	22,30	30,10
58.	Engl. Carly Emperor	9,46	16,88
59.	Mohawk, engl.	15,42	23,02
60.	Blauschalige Hummelshainer	22,30	30,10
61.	Erfurter, frühe, runde	9,53	16,94

Die Sorte 60 ist dieselbe wie Nr. 25; ebenso Nr. 61 die nämliche wie 46. Der Unterschied besteht darin, dass erstere aus selbstgezogenen Knollen, die letzteren aber aus Knollen von Erfurt stammen. Der Boden, auf welchem der Anbau erfolgte, war schwerer Lehmboden mit nicht ausgelaugter Holzasche gedüngt; ehedem war das Stück Land 6 Jahre hindurch eine Baumschule, die jedoch nur schlecht gepflegt worden war.

A. Schwarzer[1]) (zu Tabor in Böhmen) construirte eine Schnellwage zur Bestimmung des Stärkegehaltes der Kartoffeln, die sich durch Einfachheit empfiehlt.

E. Duclaux[2]) giebt Notizen über Jodstärke. Die Bildung der blauen Jodstärke sei eine physikalische Erscheinung, die in dieselbe Classe gehört, wie z. B. die Absorption, welche Kohle auf gelöste Bleisalze ausübt. Es folge dies aus den nachstehenden Thatsachen. 1) Die Jodstärke hat keine constante Zusammensetzung. 2) Wird Jod mit einer wässerigen Stärkelösung zusammen gebracht, so wirkt es auf die Stärke nicht eher, als bis das Wasser eine gewisse Menge Jod im freien Zustande enthält, oder, mit anderen Worten, es löst sich zunächst in Wasser, theilt sich dann zwischen dem Wasser und der Stärke, und erst dann erscheint die blaue Farbe. 3) Die Quantitäten von Jod, welche in dem Wasser vorhanden sein müssen, damit die blaue Farbe auftrete, nehmen unter sonst gleichen Bedingungen mit der Temperatur zu, wodurch sich die Entfärbung der Jodstärke in der Wärme erklärt. 4) Der Moment, wo das Jod anfängt, auf die Stärke zu wirken, kann durch oft kaum erkennbare Ursachen, denen man keine chemische Wirkung zuschreiben kann, beschleunigt oder verzögert werden. 5) Die Herstellung des Gleichgewichtszustandes zwischen Jod, Stärke und Wasser ist von der Zeit abhängig, genau so wie bei der Absorption, welche durch Kohle bewirkt wird.

J. Fittbogen[3]) (in Regenwalde) untersuchte Rückstände aus

CCIII p. 67; Chem. Centralbl. 1872.

…ingl. Journ. CCV p. 274;

…p. 290.

einer Kartoffelstärkefabrik[1]). Ein Theil der eingesandten Probe war flüssig, die Reaction schwach sauer in Folge einer geringen Menge Milchsäure. Die bei der Analyse befolgten Methoden waren die allgemein üblichen, und erscheint es nur nöthig, rücksichtlich der Bestimmung von Traubenzucker, Dextrin, Stärkemehl und Fett einige Bemerkungen vorauszuschicken. Von dem lufttrocknen Pulver, in welches das Versuchsobject gebracht war, wurde eine grössere Portion mit Weingeist von 82 Proc. Trauben ausgekocht und das Extract nach dem Verjagen des Alkohols mit Fehling'scher Kupferlösung zum Sieden erhitzt. Das ausgeschiedene Kupferoxydul wurde in Oxyd verwandelt und aus dem Gewichte des letzteren der Gehalt an wasserfreiem Traubenzucker berechnet. Eine andere Portion wurde mit Wasser erschöpft, das Filtrat durch mehrstündiges Kochen mit einigen Tropfen Schwefelsäure unter Anwendung des aufrecht gerichteten Liebig'schen Kühlrohres invertirt, die Säure neutralisirt und mit der Kupferlösung erhitzt. Von dem erhaltenen Kupferoxyd wurde die dem fertig gebildeten Traubenzucker entsprechende Menge in Abzug gebracht und aus dem Reste das Dextrin berechnet. Zum Zweck der Ueberführung des Stärkemehls in Zucker würden 3 andere Portionen à 0,5 Grm. — nach Fresenius quant. Annal. V. Aufl. S. 834 — mit stark verdünnter Schwefelsäure in zugeschmolzenen Glasröhren 9 Stunden lang bei der Temperatur einer siedenden gesättigten Kochsalzlösung digerirt, die Gesammtmenge des Traubenzuckers mittelst der alkalischen Kupfersolution bestimmt, davon die bekannte Menge fertig gebildeten Traubenzuckers und Dextrins abgezogen und der Rest auf Stärke-

[redacted]

Sand 0,13
Wasser 947,96

1000 Theile der Reinasche enthielten hiernach:

Kali	62,344
Natron . . .	2,329
Kalkerde. . .	5,372
Magnesia . .	5,379
Eisenoxyd . .	2,051
Phosphorsäure .	12,635
Schwefelsäure .	4,981
Kieselsäure . .	1,701
Chlor . . .	4,276

Bemerkenswerth ist die Aehnlichkeit, welche die Asche dieser Rückstände mit der durchschnittlichen Zusammensetzung der Kartoffelasche zeigt. Was den Futterwerth der qu. Rückstände anbetrifft, so kann man sich davon eine Vorstellung machen, wenn man die Zusammensetzung derselben mit derjenigen der Kartoffelschlempe vergleicht. [1])

Es enthalten 1000 Theile:	Kartoffelschlempe nach E. Wolff.		Rückstände aus der Stärkefabrik.	
Stickstoffhaltige Nährstoffe	10		3,6	
Stickstofffreie Nährstoffe	30		42,7	
mit Fett		1		0,3
Holzfaser	6		4,2	
Asche	6		1,5	
mit Phosphorsäure		0,8		0,10
„ Kalk		0,2		0,08
Wasser	948		948	

Einsender bemerkte in seinem die Probe begleitenden Schreiben, dass er in den die Rückstände aufnehmenden Bottich so lange Dämpfe einströmen lässt, bis die ganze Masse rollt. Auf solche Weise gedämpft und mit der nöthigen Zugabe von Oelkuchen, verfütterten sich die Rückstände besser, als er anfänglich erwartet hätte, und würden dieselben namentlich gut von den Schafen verwerthet.

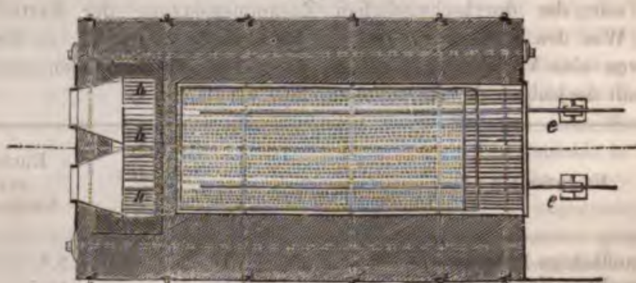
C. O'Sullivan [2]) stellte Untersuchungen an über die Produkte der Umwandelung der Stärke. Die Experimente von Musculus, Payen und Schwarzer, über die Umwandlungsprodukte von Stärkemehl unter dem Einflusse von Säuren und von Malzauszug, wurden in den zahlreichen und sehr sorgfältig ausgeführten Versuchen des Verfassers nur zum Theil richtig befunden. Interessant ist die Beobachtung, dass das Endprodukt der Einwirkung von Malz auf Stärke, Maltose, ein mit Lactose isomerer Zucker ist, welcher ein Drittel weniger Kupferoxyd reducirt als eine entsprechende Menge von Dextrose und der durch fortgesetzte Behandlung mit Säuren in Dextrose übergeführt wird.

1) Jahresbericht 1[illegible]
2) C. O'Sulliva[illegible] p. 485.

Brotbäckerei.

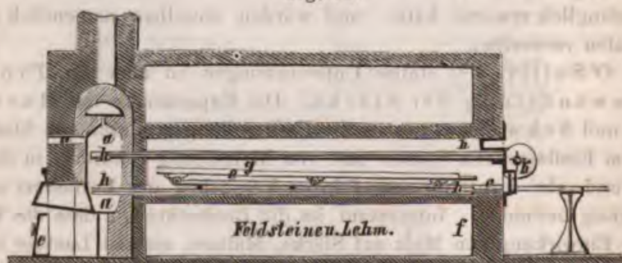
Aug. Fischer[1]) (in Stuttgart) berichtet über den Patent-Röhre Backofen mit Heisswasserheizung von W. A. F. Wieghor und Sohn in Hamburg. Der Ofen ist in der königl. Proviantbäckerei Ulm ausgeführt und gewährt nach amtlichen Ermittelungen im Vergleich m den bisherigen Backmethoden eine Ersparniss von 40 Proc. Die Erwärmu des Backraumes erfolgt bei diesem Backofen (Fig. 41—44) durch 60 Stü

Fig. 41.



schmiedeeiserne, mit Wasser gefüllte und an beiden Enden zugeschweis Röhren *h*, die an der oberen und unteren Seite desselben vertheilt sin Zwischen ihnen liegt die Blechplatte *g*, welche die Brote aufnimmt. Diesel ruht mittelst sechs Räder auf einem Schienengeleise *e*, welches vor der Ei schiebethür so weit verlängert ist, dass die Platte aus dem Ofen heraus g zogen und ausserhalb desselben mit den Broten belegt werden kann. D Einschiebethür *i*, gleichfalls von Eisen, ist durch ein über eine Rolle *k* laufe

Fig. 42.



des Gegengewicht balancirt und somit leicht zu öffnen. An der entgege gesetzten Seite des Ofens findet die Heizung statt. Die im Ganzen 14 Fu

1) Aug. Fischer, Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1871 p. 294; Pol *Centralbl. 1872 p. 257.*

en Röhren sind im Heizungsraume auf eine Länge von etwa 14 Zoll dem er ausgesetzt; *a* ist die Feuerung, *b* sind die Heizthüren, *c* die Thüren Aschenräume; die Thüren *c* dienen zugleich zur Regulirung der Hitze. sind ferner Oeffnungen *d* angebracht, durch welche die oberen Röhren Russ gereinigt werden können, was etwa alle 8 Tage nöthig ist. n Backen ist anfänglich ein Hitzegrad von 200° R. erforderlich, der sich liesslich bis auf 150° vermindert. Die Röhren, welche demnach eine nnung von 100 Atmosphären auszuhalten haben, sind bei einer Wand- rke von $^3/_{16}$ Zoll rh. auf 400 Atmosphären geprüft. Die Einrichtungen d übrigens so getroffen, dass ein schadhaftes Rohr entfernt und ersetzt rden kann, ohne dass der Betrieb gestört wird. Die erforderlichen Con- le- und Sicherheitsvorrichtungen sind selbstverständlich vorhanden, indem neben der Einschiebethür angebrachtes Pyrometer genau den Hitzegrad

Fig. 43.

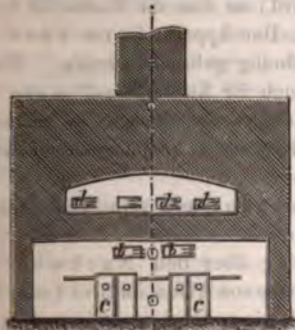


Fig. 44.



giebt, welcher sich im Ofen befindet, und welcher durch Schliessen der chenthüren *c* sofort constant erhalten und durch Oeffnen der Löcher *d* nach lieben reducirt werden kann, je nach der Art des Gebäckes; ferner ist er dem Einschiessrahmen eine Controluhr angebracht, welche dazu dient, m Arbeiter die Zeit des Einschiebens der Brote ins Gedächtniss zu rufen, mit er weiss, wann der Backprocess zu beendigen ist. Das Backen eines husses von 110—120 Broten erfordert $1^3/_4$ bis 2 Stunden und kann in Stunden fünf Mal wiederholt werden, was einen wesentlichen Vorzug ser Oefen bildet. Ausser der Reinlichkeit des Betriebes und der erwähnten triebsersparniss empfiehlt dieselben vor Allem der Umstand, dass das Be- icken des Ofens mit der Hand und selbst durch einen ganz ungeübten beiter stattfinden kann, während das Einbringen der Brote mittelst eines hiebers grosse Geschicklichkeit voraussetzt und den Betrieb somit von ein- lnen Arbeitern abhängig macht. Diese Oefen sind bereits in grösserer An- hl zur Ausführung gekommen; die Militärbäckerei in Ulm besitzt deren nf Stück neben einander, und es ... die ... igung der ganzen llage Jedem frei, der sich au ... nden für die nstruction interessi

Bailey's Pyrometer für Backöfen[1], eine englische Erfind… ist für Bäckereien ein sehr wichtiges Instrument. Es zeigt mit grösster P… cision die in dem Ofen vorhandenen Hitzegrade an, und der Bäcker k… hiernach die Farbe des Gebäckes genau feststellen. Aber nicht allein di… Vortheil ist mit der Anwendung desselben verbunden, sondern es wird d… das Pyrometer auch einer unnöthigen Verschwendung von Brennmaterial … gebeugt. Behufs der Anbringung desselben bohrt man über oder neben … Ofenthür ein Loch durch die Ofenwand, schiebt ein 3—4 Fuss langes S… Gasrohr hinein, so dass es den Ofen entlang geführt wird, befestigt dass… mit Cement und schiebt dann das Pyrometer auf dieses Rohr, welches mit … äusseren Mauer wagerecht abschliessen muss. Das Pyrometer, welches … unserer Quelle nicht näher beschrieben ist, bildet äusserlich ein cylindris… Gehäuse mit kreisförmiger Scheibe, auf welcher die Wärmegrade verzeich… sind, und vor welcher sich ein Zeiger befindet. Dieses Gehäuse hat an … Rückseite, concentrisch zu seiner Axe, einen röhrenförmigen Ansatz, wel… über das Ende des Gasrohres geschoben wird, so dass die Rückseite des … häuses an die Ofenwand zu stehen kommt. Der Apparat ist für 700° H… berechnet und kann nicht leicht ausser Ordnung gebracht werden. Eben… wie für Backöfen, kann dieses Pyrometer auch für Küchen-Gasöfen etc. an… wendet werden; man hat schon Versuche angestellt, es sogar in Brauere… Giessereien etc. zu verwenden. In England ist es bei sämmtlichen Bäcker… der Armee und Marine im Gebrauche.

H. Vogel[2]) beschreibt das Schrotbrot und seine Bedeutung … die Gesundheit.

John Horsley[3]) macht Mittheilung über den Nachweis v… Alaun im Brot[4]). Die vorgeschlagene Probe von Alaun im Brot (oder M… mit Blauholztinctur sei vollkommen zuverlässig, wenn man sie in folge… Weise ausführt. Der Verf. hatte Gelegenheit, dieselbe in zahlreichen Fäl… anzuwenden, indem er im Auftrage der Polizei zwei Mal die Bäckereien u… Mühlen der Grafschaft Gloucester zu visitiren hatte. Dabei gingen ei… Tausend Brote durch seine Hände, und in mehr als 200 Fällen constati… er die Gegenwart von Alaun im Brot oder Mehl. Man macht eine Tinct… von Blauholz, indem man 2 Quentchen frisch geschnittene Blauholzsp… acht Stunden lang mit 5 Unzen Holzgeist digerirt und die Flüssigkeit da… filtrirt. Andererseits bereitet man eine gesättigte Auflösung von kohle… saurem Ammoniak in destillirtem Wasser. Ein Theelöffel voll von je… dieser Flüssigkeiten, in einer Steingut-Tasse mit einem Weinglas voll Wass… vermischt, bildet eine nelkenrothe Flüssigkeit. Wird Brot, welches Alau… enthält, etwa fünf Minuten lang in dieselbe getaucht und dann auf einen Tell…

1) Leipziger Blätter für Gewerbe, Technik u. Industrie 1872 p. 34; Polyt… Centralbl. 1872 p. 758.

2) H. Vogel, Industrieblätter 1872 Nr. 35 u. 36; P. C. p. 1216.

3) John Horsley, Chemic. News 1872 XXV p. 238; Polyt. Centralb… 1872 p. 829.

4) Vergl. Jahresbericht 1857 p. 253; 1859 p. 331; 1863 p. 445; 1870 p. 379.

legt, so wird es beim Trocknen in einer bis zwei Stunden blau; enthielt das Brot aber keinen Alaun, so verschwindet die Nelkenfarbe. Erscheint im Trocknen eine grünliche Farbe, so ist dies eine Anzeige von Kupfer, kohlensaures Ammoniak mit demselben diese Farbe, niemals aber eine Farbe giebt. Um zu sehen, ob die Farbe nicht etwa von Eisen, dem igen Körper, welcher mit Blauholz eine ähnliche Reaction giebt, wie n, herrührt, kann man ein Stück des feuchten, blau gefärbten Brotes einigen Tropfen Eisessig tränken; eisenhaltiges Brot wird dabei utzig weiss; bei alaunhaltigem dagegen bemerkt man eine rosenrothe r schwach ledergelbe (buff) Farbe. Man kann auch in folgender Weise fahren: Man digerirt ein Stück des Brotes eine Stunde lang mit ver-nter Essigsäure, filtrirt, bringt in die Flüssigkeit ein Stück kohlensaures moniak und fügt, wenn das Aufbrausen aufgehört hat, derselben einige pfen einer Lösung von Schwefelkalium oder Schwefelnatrium hinzu. Bei enwart von Eisen färbt die Flüssigkeit sich dann dunkel, während Alaun e Färbung veranlasst; auf Zusatz von ein wenig Blauholztinctur giebt r der Alaun sich sofort durch einen dunkelblauen Niederschlag zu erkennen.

Auch L. A. Buchner[1]) theilt seine Erfahrung über den nämlichen enstand in folgender Weise mit: „Die Prüfung des Brotes auf Alaun hieht nach Carter Moffat durch Befeuchtung desselben mit einer Blauholz bereiteten Tinctur, welche das Vorhandensein von Alaun durch e dunkelrothe oder purpurröthliche Färbung verräth, während unverfälschtes t sich mit dieser Tinctur nur strohgelb färbt. Bei einer jüngst von einer hörde gewünschten Untersuchung verschiedener Mehlsorten auf eine ver-thete Beimengung von Alaun, Gyps und Pottasche nahm der Verf. Ver-ssung, auch obige Probe zu versuchen. Hierbei überzeugte er sich, dass, n man auf mit dem Finger etwas zusammengedrücktes Mehl, gleichviel Weizen- oder Roggenmehl, einen Tropfen einer weingeistigen Auflösung Campecheholzextract fallen lässt, ein bräunlich gelber Fleck entsteht, n das Mehl alaunfrei ist. Ist aber dem Mehle Alaunpulver beigemengt, nimmt der durch diese Tinctur erzeugte Fleck, wenn die Alaunmenge nicht iger als 1—2 Proc. beträgt, eine graulichblaue oder grauviolette Farbe . Bei $^{1}/_{2}$ Proc. Alaungehalt war der von der Tinctur bewirkte röthlich-e Fleck mit einem blaugrauen Saume umgeben, und auf dem Fleck selbst nte man mittelst der Loupe deutlich blaue Punkte erkennen; bei $^{1}/_{4}$ Proc. unzusatz war der graublaue Rand nicht mehr recht deutlich sichtbar, wohl r konnten bei aufmerksamer Beobachtung mittelst der Loupe noch einzelne eine blaue Punkte in dem gelben Flecke wahrgenommen werden. Den obachtungen des Verf. zufolge ist dies die äusserste Grenze der Wahr-nehmung eines Zusatzes von Alaun zum Mehl nach dem erwähnten Verfahren.

1) L. A. Buchner, Buchn. Repert. 1872 p. 143; Polyt. Centralbl. 1872 p. 758; Chem. Centralbl. 1872 p. 456.

I

a) Volkswirths

Ueber die Produktion und Consumtion an Zucker im
einschliesslich theilte F. O. L

A. Rübenzuck

in den 35 Campagnen 1836/37 bis

Campagne	Zahl der activen Rüben-zucker-Fabriken.	Verarbeitete grüne Rüben (die getrockneten auf grüne reducirt.) Ctr.	Rohzucker-Produktion Melis etc. auf Rohzucker reducirt. Ctr.	Melasse Gewinn Ctr.	Press-Rückstände Ctr.	
1.	2.	3.	4.	5.	6.	
1836/37	122	506,923	28,162	21,798	119,127	
1837/38	156	2,763,942	153,552	118,850	649,526	
1838/39	159	2,904,208	163,158	116,168	679,585	
1839/40	152	4,405,637	253,198	167,414	1,026,513	
1840/41	145	4,829,734	284,102	178,700	1,120,498	
1841/42	135	5,131,516	314,817	179,603	1,180,249	
1842/43	98	2,475,745	154,734	81,700	561,994	
1843/44	105	4,349,667	286,162	139,189	969,976	
1844/45	98	3,890,404	259,360	124,493	855,889	
1845/46	96	4,455,092	303,068	138,108	966,755	
1846/47	107	5,633,848	402,418	169,015	1,205,643	
1847/48	127	7,676,772	536,837	280,303	1,612,122	
1848/49	145	9,896,718	717,154	287,005	2,058,517	
1849/50	148	11,525,671	847,475	322,719	2,362,763	
1850/51	184	14,724,309	1,066,979	397,556	2,989,035	
1851/52	234	18,289,901	1,261,372	512,117	3,694,560	
1852/53	238	21,717,096	1,696,648	542,927	4,343,419	1,
1853/54	227	18,469,890	1,420,761	443,277	3,657,038	1,
1854/55	222	19,188,402	1,572,820	441,333	3,780,115	1,
1855/56	216	21,839,799	1,747,184	513,235	4,280,601	1,
1856/57	233	27,551,208	2,071,519	633,678	5,372,486	1,
1857/58	249	28,915,134	2,409,594	636,133	5,609,536	1,
1858/59	257	36,668,557	2,887,288	843,377	7,077,032	2.
1859/60	256	34,399,317	2,915,196	756,785	6,604,669	2
1860/61	247	29,354,032	2,530,520	631,112	5,606,620	1
1861/62	247	31,692,394	2,515,269	718,079	6,021,555	2
1862/63	247	36,719,259	2,760,847	789,464	6,939,940	2
1863/64	253	39,911,520	3,023,600	898,009	7,503,366	2
1864/65	270	41,641,204	3,413,214	978,568	7,870,188	2
1865/66	295	43,452,773	3,713,912	1,173,225	8,256,027	2
1866/67	296	50,712,709	4,024,818	1,242,461	9,736,840	3
1867/68	293	40,593,392	3,300,276	1,014,835	7,793,931	2
1868/69	295	49,953,656	4,162,805	1,273,818	9,491,195	2
1869/70	296	51,691,738	4,343,844	1,292,293	10,338,348	2
1870/71	304	61,012,912	5,259,734	1,586,336	11,897,518	2

1) F. O. Lichs, Beilage zum Monatsbericht No. 4 (17. December

es und Statistisches.

ine bis zur Campagne 1870/71 und deren Kalenderjahre 1870 len, die wir hier folgen lassen:

on des Zollvereins

i den 35 Kalenderjahren 1836 bis 1870.

trichtete Steuer Brutto	Rüben-Verbrauch zu 1 Ctr. Rohzucker	Ausbeute an Rohzucker	Ausbeute an Melasse	Procentsatz der Pressrückstände	Procentsatz der Rübenabschnitte	Pro Fabrik wurden durchschnittlich an Rüben verarbeitet	Pro Fabrik wurden durchschnittlich an Rohzucker producirt
Thlr.	Ctr.	Proc.	Proc.			Ctr.	Ctr.
9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.
—	18,00	5,50	4,30	23,50	3,50	4,155	231
—	18,00	5,50	4,30	23,50	3,80	17,712	984
—	17,80	5,62	4,00	23,40	4,00	18,266	1,026
—	17,40	5,75	3,80	23,30	4,10	28,984	1,666
40,248	17,00	5,88	3,70	23,20	4,20	33,309	1,959
85,425	16,30	6,13	3,50	23,00	4,30	38,011	2,332
41,262	16,00	6,25	3,30	22,70	4,50	25,263	1,579
72,494	15,20	6,58	3,20	22,30	4,40	41,425	2,725
194,520	15,00	6,67	3,20	22,00	4,60	39,698	2,647
222,755	14,70	6,80	3,10	21,70	4,50	46,407	3,157
281,692	14,00	7,14	3,00	21,40	4,70	52,653	3,761
383,839	14,30	7,00	3,00	21,00	4,50	60,447	4,227
494,836	13,80	7,25	2,90	20,80	4,60	68,253	4,946
576,284	13,60	7,35	2,80	20,50	4,80	77,876	5,726
1,472,431	13,80	7,25	2,70	20,30	5,00	80,023	5,799
1,828,990	14,50	6,90	2,80	20,20	5,20	78,162	5,390
2,171,710	12,80	7,81	2,50	20,00	5,50	91,249	7,128
3,693,978	13,00	7,70	2,40	19,80	5,60	81,365	6,259
3,837,680	12,20	8,20	2,30	19,70	5,50	86,434	7,085
4,367,960	12,50	8,00	2,35	19,60	5,60	101,110	8,089
5,510,242	13,30	7,52	2,30	19,50	5,80	118,246	8,891
5,783,027	12,00	8,33	2,20	19,40	6,00	116,125	9,677
9,167,139	12,70	7,87	2,30	19,30	6,20	142,679	11,235
8,599,829	11,80	8,47	2,20	19,20	6,30	134,372	11,388
7,338,508	11,60	8,62	2,15	19,10	6,40	118,842	10,245
7,923,099	12,60	7,94	2,25	19,00	6,50	128,309	10,183
9,179,815	13,30	7,52	2,15	18,90	6,50	148,661	11,178
9,977,880	13,20	7,58	2,25	18,80	6,60	157,753	11,951
10,410,301	12,20	8,20	2,35	18,90	6,40	154,227	12,642
10,863,193	11,70	8,55	2,70	19,00	6,10	147,298	12,589
12,678,177	12,60	7,94	2,45	19,20	6,70	171,327	13,597
10,148,348	12,30	8,13	2,50	19,20	5,80	138,544	11,263
12,488,414	12,00	8,33	2,55	19,00	5,40	169,334	14,111
13,784,463	11,90	8,40	2,50	20,20	5,00	174,634	14,675
16,270,110	11,60	8,62	2,60	19,50	4,80	200,700	17,302

Kalender-Jahr.	Bevölkerung		Verarbeitete	
	nach den 3jährigen Zahlungen, wie sie den amtlichen Abrechnungen zum Grunde gelegt sind.	nach der aus nebenstehender Spalte sich ergebenden Progression	in der Zeit vom	
			1. Januar bis Ende August	1. Sept bi Ende D
	Köpfe.	Köpfe.	Ctr.	Ct
17.	18.	19.	20.	21
1836	25,150,216	25,402,000	?	50
1837	25,150,898	25,703,000	?	1,84
1838	26,048,970	26,049,000	921,314	1,93
1839	26,048,970	26,382,000	968,069	2,93
1840	26,048,001	26,746,000	1,468,546	3,21
1841	27,142,116	27,142,000	1,609,911	3,42
1842	27,578,526	27,870,000	1,710,505	1,94
1843	27,622,999	28,207,000	532,525	2,46
1844	28,498,136	28,498,000	1,887,311	2,58
1845	28,499,566	28,795,000	1,308,871	3,08
1846	28,508,594	29,113,000	1,369,465	3,29
1847	29,461,381	29,461,000	2,334,514	3,99
1848	29,460,764	29,560,000	3,686,414	5,59
1849	29,460,628	29,673,000	4,297,711	6,82
1850	29,800,063	29,800,000	4,702,136	8,04
1851	29,800,063	30,011,000	6,676,246	10,37
1852	29,800,063	30,242,000	7,914,738	13,36
1853	30,492,792	30,493,000	8,347,268	11,85
1854	32,559,173	32,682,000	6,610,960	12,11
1855	32,559,161	32,832,000	7,070,045	12,60
1856	32,721,344	32,993,000	9,235,226	14,1
1857	32,722,306	33,195,000	13,365,253	15,9
1858	33,460,647	33,461,000	12,930,814	19,3
1859	33,542,352	33,542,000	17,346,480	19,8
1860	33,541,145	33,903,000	14,522,215	18,1
1861	33,541,365	34,279,000	11,245,042	20,2
1862	34,670,308	34,670,000	11,457,556	21,7
1863	34,670,214	35,052,000	14,979,219	22,9
1864	34,670,533	35,458,000	16,986,943	23,2
1865	35,887,022	35,887,000	18,416,055	25,6
1866	35,882,692	36,104,000	17,757,079	30,4
1867	35,879,532	36,445,000	20,257,259	28,5
1868	36,859,788	36,860,000	12,075,132	31,4
1869	38,301,944	38,302,000	18,530,873	33,0
1870	38,302,390	38,750,000	18,678,030	33,0

[redacted]

men ı rjahre	Rohzucker-Produktion: in der Zeit vom 1. Januar bis Ende August	1. September bis Ende December	zusammen im Kalenderjahre	pro Kopf (nach Spalte 19)
.	Ctr.	Ctr.	Ctr.	Pfd.
.	23.	24.	25.	26.
,923	?	28,162	28,162	0,11
,628	?	103,187	103,187	0,40
,453	50,365	110,360	160,725	0,62
,160	52,798	170,351	223,149	0,85
,369	82,847	103,189	276,036	1,03
,922	90,913	212,103	303,016	1,11
,725	102,714	122,423	225,137	0,81
,881	32,311	164,978	197,289	0,70
,844	121,184	175,544	296,728	1,04
,498	83,816	212,908	296,724	1,03
,799	90,160	240,851	331,011	1,14
,872	161,567	285,311	446,878	1,52
,421	251,526	414,327	665,853	2,25
,246	302,827	511,765	814,592	2,75
,199	335,710	595,557	931,267	3,13
,409	471,422	731,449	1,202,871	4,01
,566	529,923	1,056,216	1,586,139	5,25
,198	640,432	924,997	1,565,429	5,13
,317	495,764	1,011,883	1,507,647	4,61
,618	560,937	1,027,273	1,588,210	4,84
,181	719,911	1,088,063	1,807,974	5,48
,573	983,456	1,358,667	2,342,123	7,06
,891	1,050,927	1,545,766	2,596,693	7,76
,582	1,341,522	1,709,431	3,050,953	9,10
,205	1,205,765	1,584,537	2,790,302	8,23
,880	945,983	1,628,904	2,574,887	7,51
,596	866,365	1,667,461	2,553,826	7,37
,796	1,093,386	1,769,777	2,863,163	8,17
,092	1,253,823	1,939,300	3,193,123	9,01
,749	1,473,914	2,209,830	3,683,744	10,26
,529	1,504,082	2,436,436	3,940,518	10,91
,519	1,588,382	2,337,562	3,925,944	10,77
,915	962,714	2,649,572	3,612,286	19,80
,581	1,513,233	2,774,221	4,287,454	11,19
,438	1,569,623	2,912,932	4,482,555	11,56

[redacted]

B. Zucker-Einfuhr und Produk

in den 35 Kalenderjahren 1836—70 sowie die Zoll-

Kalender-Jahr.	Bevölkerung nach Spalte 19 der Tabelle A.	Einf…			
		Brot- und Hut, Kandis-, Bruch- oder Lumpen- und weisser gestossener Zucker.		Rohzucker und Farin zum Consum	Rohz… fü… inländ… Raffin…
		wirkliches Gewicht	auf Rohzucker reducirt (100 = 125)		
	Köpfe.	Ctr.	Ctr.	Ctr.	C…
1.	2.	3.	4.	5.	6…
1836	25,402,000	30,387	37,984	—	98…
1837	25,703,000	9,127	11,409	563	86…
1838	26,049,000	40,946	51,182	328	1,04…
1839	26,382,000	12,014	15,017	223	1,13…
1840	26,746,000	7,170	8,963	143	1,01…
1841	27,142,000	2,762	3,452	196	99…
1842	27,870,000	4,153	5,191	323	1,13…
1843	28,207,000	3,731	4,664	518	1,25…
1844	28,498,000	2,769	3,461	236	1,34…

[redacted]

Ausfuhr und Consumtion des Zollvereins

Steuer-Einnahme vom Zucker innerhalb desselben Zeitraumes.

Verzollung.			Inländische Rübenzucker-Produktion nach Spalte 25 der Tabelle A.	Summa der Zucker-Produktion und Einfuhr (Spalte 9 und 10.)	Ausfuhr.	
Syrup		Zusammen Rohzucker (Spalte 4, 4, 6 u. 8.)			Brot- u. Hut-, Kandis und weisser gestossener Zucker	
wirkliches Gewicht	bis 1867 zu 3/8, von da ab zu 1/2 auf Rohzucker reducirt				wirkliches Gewicht	auf Rohzucker reducirt (100=125)
Ctr.	Ctr.	Ctr.	Ctr.	Ctr.	Ctr.	Ctr.
7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.
23,007	8,627	1,030,539	28,162	1,058,701	35,679	44,599
7,798	2,924	881,259	103,187	984.446	30,788	38,485
2,340	878	1,101,919	160,725	1,262,644	21,936	27,420
610	229	1,149,229	223,149	1,372,378	21,257	26,571
11.363	4,261	1,030,954	276,036	1,306,990	42,808	53,510
47,704	17,889	1,016,490	303,016	1,319,506	47,334	59,168
22,976	8,616	1,147,577	225,137	1,372,714	39,230	49,038
14,642	5,491	1,263,691	197,289	1,460,980	33,916	42,395
3.139	1,177	1,347,469	296,728	1,644,167	44,712	55,890
3,547	1,330	1,413,836	296,724	1,710,560	78,040	97,550
904	339	1,361,927	331,011	1,692,938	160,251	200,314
453	170	1,414,210	446,878	1,861,088	111,855	139,819
1,318	494	1,287,797	665,853	1,953,650	143,091	178,864
802	301	1,214,416	814.592	2,029,008	196,635	245,794
1,466	550	1,054,730	931,267	1,985,997	154,567	193,209
5.595	2,098	784,297	1,202,871	1,987,168	145,463	181,829
20,489	7,683	811,832	1,586,139	2,397,971	125,002	156,252
6,613	2,480	779,831	1,565,429	2,345,260	175,844	219,805
63,930	23,974	773,971	1,507.647	2,281,618	176,076	220,095
59,221	22,208	934,052	1,588.210	2.522,262	152,463	190,579
31,575	11,841	713,699	1,807,974	2,521,673	163,083	203,854
41,359	15,510	358,010	2,342,123	2,700,133	128,928	161,160
53,882	20,206	549,820	2,596,693	3,146,513	64,040	80,050
48,914	18,343	250,530	3,050,953	3,301,483	69,780	87,225
71,833	26,937	107,739	2,790,302	2,898,041	61,788	77,235
93,347	35,005	168,479	2,574,887	2,743,366	37,019	46,274
102,319	38,370	506,452	2,553,826	3,060,278	32,903	41,129
90,994	34,123	468,592	2,863,163	3,331,755	56,857	71,071
89,775	33,666	288,269	3,193.123	3,481,392	8,408	10,510
101,305	37,989	284,554	3,683,744	3,968,289	4,804	6,005
89.245	33,467	129,425	3,940,518	4,069.943	30,515	38,144
107,185	40,194	112,724	3,925,944	4,038,668	58,280	72,850
132,052	66,026	283,153	3,612,286	3,895,439	39,080	48,850
119,656	59,828	118,994	4,287,454	4,406,448	88,501	110,626
107,907	53,954	140,683	4,482,555	4,623,238	129,159	161,449

[redacted]

Ausfuhr				Zur Konsumtion verbleiben		Zucker-Konsumtion pro Kopf	
Konsumzucker (Kristallzucker, gemahl. Melis etc.)		Rohzucker und Farin etc.	Zusammen Rohzucker Sp. 13, 14 und 16.	nach Abzug der Ausfuhr (Sp. 17 von Sp. 11)	pro Kopf	im 3jähr. Durchschnitt	nach der aus nebenstehender Spalte sich ergebenden Progression
wirkliches Gewicht	auf Rohz. reduzirt 100 zu 116$\frac{2}{3}$						
Ctr.	Ctr.	Ctr.	Ctr.	Ctr.	Pfd.	Pfd.	Pfd.
14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.	21.
—	—	8	44,607	1,014,094	3,99		4,09
—	—	56	38,541	945,905	3,68		4,28
—	—	25	27,445	1,235,199	4,74	4,44	4,44
—	—	199	26,770	1,345,608	5,10		4,58
—	—	310	53,820	1,253,170	4,69		4,71
—	—	113	59,281	1,260,225	4,64		4,84
—	—	25	49,064	1,323,650	4,75		4,98
—	—	24	42,419	1,418,561	5,08	5,12	5,12
—	—	15	55,905	1,588,292	5,57		5,26
—	—	235	97,785	1,612,775	5,60		5,40
—	—	56	200,370	1,492,568	5,13		5,53
—	—	350	140,169	1,720,919	4,84		5,67
—	—	99	178,963	1,774,687	6,00	5,80	5,80

[redacted]

...oll-nahme ...n aus-...ischen ...ucker ...und ...rup.	Inländische Rübenzucker-Steuer	Summa der Einnahme vom Zucker	Für exportirten Zucker sind zurückgezahlt	Nach Abzug derselben verbleiben an Zoll- und Steuer-Einnahme.		Kalender-Jahr
					pro Kopf	
...hlr.	Thlr.	Thlr.	Thlr.	Thlr.	Sgr.	
22.	23.	24.	25.	26.	27.	28.
...2,537	—	5,312,537	159,580	5,152,957	6,08	1836
...0,153	—	5,470,153	128,934	4,341,219	5,07	1837
...1,924	—	5,681,924	20,316	5,661,708	6,52	1838
...6,768	—	5,906,768	39,206	5,867,562	6,67	1839
...7,484	26,832	5,444,316	163,943	5,280,273	5,92	1840
...1,198	70,433	5,451,631	208,336	5,243,295	5,79	1841
...4,596	60,895	5,925,491	145,225	5,780,266	6,22	1842
...7,402	49,915	6,407,317	101,895	6,305,422	6,71	1843
...8,109	160,532	6,908,641	173,006	6,735,635	7,09	1844
...0,689	219,725	7,300,414	457,684	6,832,739	7,12	1845
3,405	233,440	7,046,844	851,062	6,195,782	6,38	1846
4,477	316,243	7,390,720	750,814	6,639,906	6,76	1847
1,770	464,271	6,906,041	852,931	6,053,110	6,14	1848
4,022	556,062	6,630,084	1,135,505	2,494,579	5,56	1849
8,349	1,039,913	6,318,262	1,108,831	5,209,431	5,24	1850
5,402	1,705,141	5,640,543	779,360	4,861,183	4,86	1851
4,987	2,128,457	6,233,444	668,768	5,564,676	5,52	1852
4,512	3,206,513	7,121,025	934,601	6,186,424	6,09	1853
4,263	3,745,863	7,679,126	648 558	7,030,568	6,42	1854
3,150	3,934,924	8,678,074	656,810	8,021,294	7,32	1855
0,370	4,684,236	8,294,606	839,174	7,395,432	6,72	1856
7,051	5,869,915	7,696,966	466,195	7,230,781	6,53	1857
3,471	7,416,682	10,220,153	330,099	9,860,054	8,87	1858
4,045	9,305,895	10,519,940	402,507	10,217,533	9,14	1859
5,629	8,157,801	8,783,430	183,600	8,599,830	7,61	1860
2,001	7,869,970	8,731,971	149,794	8,582,177	7,51	1861
0,419	8,044,899	10,295,318	208,771	10,086,547	8,73	1862
0,107	9,475,949	11,556,056	302,930	11,253,126	9,63	1863
1,435	10,053,023	11,364,458	384,291	10,980,167	9,29	1864
6,466	11,027,937	12,334,403	394,514	11,939,889	9,98	1865
5,513	12,053,132	12,688,645	2,269,936	10,418,709	8,66	1866
7,985	12,193,371	12,681,356	1,943,221	10,738,135	8,84	1867
8,645	10,874,442	12,143,087	238,714	11,904,373	9,69	1868
2,370	13,436,331	13,988,801	1,312,156	12,676,545	9,93	1869
6,682	13,783,850	14,400,532	1,214,000	13,186,532	9,95	1870

[redacted]

Die Rübenverarbeitung sämmtlicher Rübenzuckerfabriken des Zollvereins belief sich für 1871—72 auf 44,993748 Ctr. gegen 61,012913 Ctr. in 1870—71, ergiebt mithin den bedeutenden Ausfall von 16,019165 Ctr. oder 26,2 Proc. Im Einzelnen sind verarbeitet worden in:

		1870/71
Preussen und den bei denselben einrechnenden fremdherrlichen Gebietstheilen	38,659562 Ctr.	53,165916 Ctr.
Luxemburg	133378 ,,	61382 ,,
Bayern	291855 ,,	263310 ,,
Würtemberg	1,290169 ,,	1,398584 ,,
Baden	673008 ,,	662191 ,,
Thüringen	181591 ,,	217701 ,,
Braunschweig	3,764135 ,,	5,24380 ,,

Unter der Annahme, dass zur Herstellung von 1 Ctr. Rohzucker 12½ Ctr. rohe Rüben erforderlich sind, berechnet sich die Rohzuckerproduktion der letzten Campagne 1871—1872 auf 3,599500 Ctr., während dieselbe in der Campagne 1870—71 4,881033 Ctr. betragen hat. Der Ausfall der letzten Campagne stellt sich sonach auf ca. 1,281500 Ctr. Rohzucker. Um denselben einigermaassen zu decken, haben sehr bedeutende Mengen Raffinade vom Auslande bezogen werden müssen.

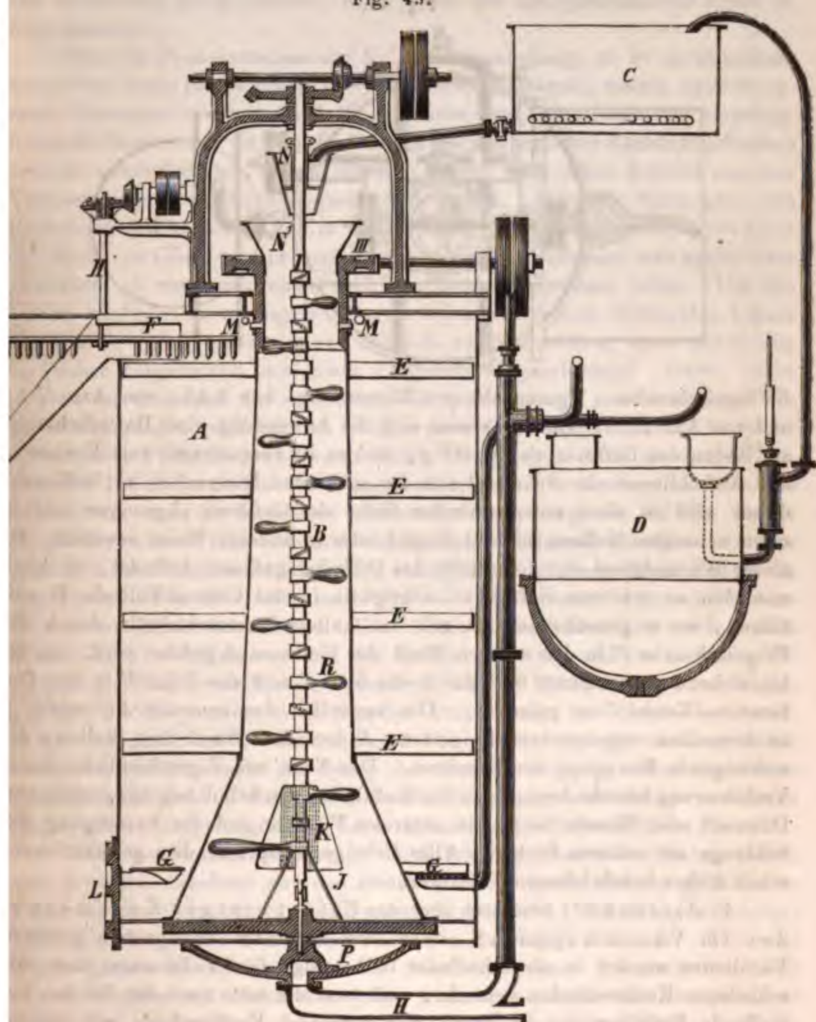
In Dänemark sind in neuerer Zeit (1871—72) zwei Actiengesellschaften zur Anlage von Rübenzucker-Fabriken gegründet worden.

[redacted]

b) *Rübenzuckerfabrikation.*

An J. Robert's Diffusions-Apparat zur Gewinnung des Saftes aus den Runkelrüben[1]) haben sich einige Aenderungen[2]) an demselben als zweckmässig ergeben, welche aus den Abbildungen (Fig. 45

Fig. 45.

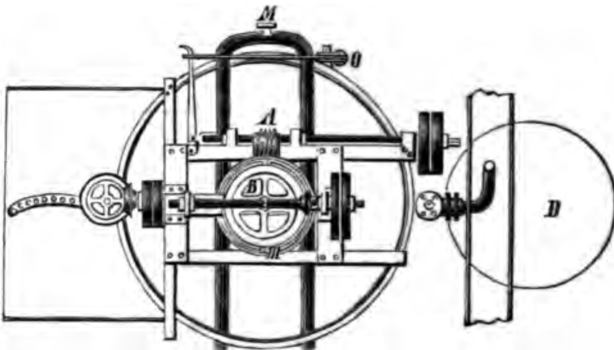


[1]) Jahresbericht 1871 p. 571.
[2]) J. Robert, Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1871 p. 308; Dingl. Journ. CCIII p. Polyt. Centralbl. *1872 p. 258.*

[redacted]

u. 46) ersichtlich und mit wenigen Worten zu erläutern sind. *A* Diffusionsgefäss. *B* Füllrohr. *C* Vorwärm-Reservoir. *D* Scheidepfanne. *E* Rührschaufeln. *F* Austrittsöffnung der Rübenschnitte. *G* Austritt des Dünnsaftes. *H* Rohr für Dicksaft. *I* Vertheilungs-Konus. *K* Mannloch für das Füllrohr. *L* Mannloch für das Diffusionsgefäss. *M* Wasserrohr. *N* Trichter für Dünnsaft. *N*¹ Trichter für Rübenschnitte. *O* Widerstandsmesser. *P* Siebboden.

Fig. 46.



R Flügelschraube. Tourenzahl pro Minute von Axe *I* 30, von Axe *II* 25 und von Axe *III* 1. Erstens erwies sich die Anwendung einer Dampfschlange [redacted]

die vierte gut ausgekocht mit feinem Korn, und die fünfte schlecht ausgekocht mit unegalem Korn. Die Beobachtung erstreckte sich dann auf die Qualität der Füllmassen selbst, auf den von den Füllmassen gleich nach beendeter Verkochung abgepressten Syrup, auf den freiwillig abfliessenden Grünsyrup, um die verschiedene Nachkrystallisation zu constatiren, auf die Qualität des resultirenden Rohzuckers und schliesslich auf die Ausbeute an Rohwaare und das entfallende Syrupquantum, somit auch auf den quantitativen Effect im Allgemeinen.

Was die Probeentnahme der Füllmassen anbelangt, so ist zu bemerken, dass selbst unter Beobachtung aller Vorsichtsmaassregeln, welche auch in unseren Versuchen nicht ausser Acht gebliebon sind, eine Probe der ursprünglichen Füllmasse, wie sie noch im Vacuum frei von jeglicher Nachkrystallisation besteht, unmöglich ist, indem dieselbe gleich nach ihrem Austritt aus dem Vacuumapparat ihre Beschaffenheit schon ändert. Wird die Probe aber vom Probehahn des Apparates und in ein kleineres Gefäss entnommen, so ist dabei die Nachkrystallisation eine noch kräftigere und die Füllmasse weit modificirter geworden, als wenn man eine Probe vom Kühler genommen hätte. Um den Fehler möglichst zu verringern, wurde daher ein grosses Becherglas behufs Erwärmung vorerst gedämpft und hernach zur Vermeidung einer Abkühlung in Tücher eingewickelt mit etwas Füllmasse ausgeschwenkt. Dabei bildet sich an der Glaswand ein schützender Krystallüberzug, soweit als eben die Füllmasse hängen geblieben ist, welcher sowohl die Gefässwände als die später entnommene Füllmasseprobe warm erhält. Giesst man dann mit einiger Vorsicht die Probe derart auf die Waagschaale, dass nur aus dem Centrum des Probeglases sich die Füllmasse hervorwälzt und langsam auf die Waage herabfällt, so kann man hierdurch ein Quantum Füllmasse abwägen, welches qualitativ der Hauptmasse im Kühler entspricht. In dieser Weise haben die Experimentatoren eine bedeutende Probe der Füllmassen während des Ausfüllens vom Kühler entnommen. Ein zweiter Antheil derselben wurde behufs Abscheidung und Untersuchung des Syrups gepresst, und um auch hier die momentane Nachkrystallisation derselben auf ein Minimum zurückzuführen, geschah das Auspressen in gedämpften Pressbeuteln von dichter Leinwand. Die Feuchtigkeit welche die Leinwand bei gleichzeitiger Erwärmung durch Dampf zurückhält, macht den Syrup ohne Benachtheiligung seiner Consistenz durchgangsfähiger. Dessgleichen wurde der abgepresste Syrup in heissen Bechergläsern aufgefangen und dann sacharimetrisch behandelt.

Nach 24 Stunden wurden je 10 Stück bezeichnete Brode von jedem Sud gewogen, dieselben auf den Böden abziehen lassen und zur gründlichen Trennung des Grünsyrupes überdiess, noch genutscht. Das Restgewicht liess dann die Menge des Grünsyrupes und der Rohwaare erkennen. Während dieser ganzen Manipulation wurden überdiess genaue Durchschnittsproben von Grünsyrup und Rohzucker jedes Sudes genommen und entsprechend untersucht. Mit Uebergehung der zahlreichen Detaildaten führen wir die berechnete und geordnete Beobachtungstabelle auf (s. umstehend); da im ganzen Versuche auch die Nachkrystallisation Berücksichtigung finden sollte, so sei noch bemerkt, *dass aus* dem früher angeführten Grunde die Zahlen

I. Beobachtungstabel [redacted]

	Beschaffenheit.	Füllmasse.				Abgepresster Sy		
		Saccharomet. Grädigkeit.	Zucker.	Nichtzucker.	Zucker-Quotient.	Saccharomet. Grädigkeit.	Zucker.	Nichtzucker.
1	normal, feines Korn	89,88	83,65	6,23	93	84,48	74,91	9,5
2	blank gekochtes Korn . .	92,80	83,20	9,60	89	85,27	72,12	13,1
3	gut ausgekocht grobes Korn	90,28	83,65	6,63	92	81,98	32,99	8,9
4	gut ausgekocht feines Korn .	90,28	83,65	6,63	92	83,68	69,89	13,7
5	schlecht ausgekocht und schmierig . .	87,78	82,43	5,35	93	80,29	64,31	15,9

[redacted]

für Füllmasse und abgepresste Syrupe nur eine relative Richtigkeit aufweisen können.

Zur Beobachtung der Nachkrystallisation genügen lediglich die Rubriken für abgepresste Syrupe und für Grünsyrupe, nur müssen die letzteren einer und derselben Füllmasse entstammen. Da aber in dem vorliegenden Beispiele (Tabelle I.) nur die Füllmassen Nr. 3 und 4 ganz gleich sind, so wurden die Syrupe der übrigen drei auf die zwei gleichen Füllmassen zurückgeleitet, wobei als Grundlage der Reduction die Zuckergehaltsquotienten benutzt worden sind. Die Reduction auf die zwei genannten Füllmassen ergiebt somit folgende Tabelle (II.).

II. Reductions-Tabelle.

Probesud Nr.	Abgepresster Syrup				Grünsyrup				Quotient der Nach-krystallisation
	Saccharomet. Grädigkeit.	Zucker.	Nichtzucker.	Quotient.	Saccharomet. Grädigkeit.	Zucker.	Nichtzucker	Quotient.	
1	84,85	75,23	9,62	88	78,15	64,83	13,32	83	1,0602
2	82,95	70,15	12,80	84	74,91	60,08	14,83	80	1,0500
3	81,98	72,99	8,99	89	78,70	65,96	12,74	83	1,0722
4	83,68	69,89	13,79	83	79,50	65,90	13,60	83	1,0121
5	82,55	66,12	15,98	80	77,45	64,81	12,64	83	0,9638

Im Allgemeinen ist die Nachkrystallisation nach der Grösse des Zuckergehaltsquotienten im abgepressten Syrup und im Grünsyrup zu bemessen, und es wird dort die stärkste Nachkrystallisation zu suchen sein, wo mit dem höchsten Quotienten im abgepressten Syrup der niedrigste Quotient im Grünsyrup erscheint, und umgekehrt die schwächste Nachkrystallisation, wo mit dem niedrigsten Quotient des abgepressten Syrupes der höchste Quotient für den correspondirenden Grünsyrup auftritt. Mit anderen Worten, es dürfte sich die Nachkrystallisation durch die Verhältnisszahl zwischen den beiden Zuckerquotienten ausdrücken lassen. Es wurden daher in der letzten Rubrik der Tabelle II. diese Zahlen für jeden Sud berechnet und geordnet, und Quotienten der Nachkrystallisation genannt. Nach numerischer Ordnung dieser Quotienten unterliegen die fünf Füllmassen folgender Classification: Nr. 3, 1, 2, 4, 5, wobei Nr. 3 (gut ausgekocht, mit grobem Korn) die kräftigste, Nr. 5 (schlecht gekocht) die schwächste Nachkrystallisation aufzuweisen hat. Die Zwischenstufen entfallen auf die Kochversuche: normal und fein, blank gekocht, fein und gut ausgekocht. Das Resultat entspricht vollkommen der Annahme, dass die Krystallisation in den Syrupen in directen Verhältnissen steht zur vorangegangenen Krystallisation im Vacuum, und dass sie mit deren Vollständigkeit und somit auch mit der Consistenz des restirenden Syrupes zusammenhängt.

Eine Beurtheilung des qualitativen Effectes, hier der Polarisation des Rohzuckers, hat *keinen besonderen* Zweck und kann auf Richtigkeit nicht

[redacted]

den mindesten Anspruch machen, weil man es abermals nicht mit ganz gleichen Füllmassen zu thun hat, und übrigens nicht wissen kann, welche und wie viele Nebenumstände auf die Polarisatinn des Zuckers modificirend mitwirken. Folgende Calculation dürfte hinreichen. Die Füllmassen Nr. 1 und 5 (Tabelle I.) sind mit ihrem Zuckergehaltsquotienten von den gleichen Füllmassen 3 und 4 so wenig verschieden, dass wir ihre Rohzuckerpolarisationen als direct vergleichbar annehmen. Nur die Füllmasse Nr. 2 zeigt für einen Quotient von 89 eine Rohzuckerpolarisation von 93; jedoch ist diese Ziffer weit höher anzuschlagen, weil den übrigen Füllmassen auch der höhere Durchschnittsquotient von 92,50 entspricht; man umgeht für dieselbe jede Reduction deshalb, weil in der vorliegenden Frage nur die exacte Ueberzeugung entscheiden kann und jede Reductionszahl, welche sich etwa auf die Quotienten der Füllmassen basiren würde, ganz werthlos wäre. Dem Vorstehenden zufolge gehören hinsichtlich der qualitativen Wirkung die Kochmethoden Nr. 1 und 3 (normal und fein, grob und gut ausgekocht) in die erste Classe; Nr. 2 und 4 (blank, fein und gut ausgekocht) in die zweite Classe, und Nr. 5 (schlecht gekocht) in die letzte Kategorie.

Zur Beurtheilung des quantitativen Effectes, hier der Ausbeute auf den ersten Wurf oder des sogenannten ersten Productes, wurde ebenfalls eine Zahl gebildet, welche der mangelhaften Reductionen enthebt und das Quantum des krystallisirten Zuckers erkennen lässt. Man benöthigt dazu nur den Zuckerquotienten der Füllmasse und des entsprechenden Grünsyrupes. Je besser die Füllmasse und je schlechter unter denselben Umständen der ent-

[redacted]

IV. Tabelle der Totaleffecte.

Probesud Nr.	Krystallisations-Quotient	Rohzucker. Polarisation Procent	Totaleffect	Classification
1	1,1341	95,00	107,7395	I.
2	1,1125	93,00	103,4625	V.
3	1,1084	95,00	105,2980	IV.
4	1,1219	94,50	106,0195	II.
5	1,1204	94,00	105,3176	III.

Es haben somit gut ausgekochte Füllmassen mit feinem Korn den höchsten Werth. Die am wenigsten vortheilhafte Kochmethode ist dagegen das Blankkochen. Ihr zunächst steht das Kochen auf grobes Korn und auf feines Korn mit unvollständig gekochter Füllmasse.

Alfred Marschall[1]) macht Mittheilungen über das Schröder-Weinrich'sche Schleuderverfahren und die von Alb. Fesca und Comp. in Berlin zu diesem Verfahren gelieferten Zucker-Centrifugen. Die Benutzung der Centrifuge in der Zuckerfabrikation bezeichnet offenbar eine neue Epoche derselben. Den eigentlichen Höhepunkt scheint diese Epoche jedoch erst finden zu sollen durch das neue, von Schröder erfundene und von Weinrich in Deutschland eingeführte Verfahren der Anwendung der Zucker-Centrifuge, welche für diese Anwendung durch Hrn. Fesca eine äusserst sinnreiche Vervollkommnung erfahren hat. Die zu dem neuen Verfahren dienende Centrifuge ist mit zwei originellen Einrichtungen versehen, nämlich mit einem eigenthümlichen Deckapparat und mit dem Fesca-schen Gleichgewichts-Regulator. Ohne letzteren würde es für die Dauer nur schwer möglich sein, nach dem Schröder-Weinrich'schen Verfahren zu arbeiten, da, wie unten noch erwähnt wird, die Belastung der Centrifuge nur mit grosser Mühe annähernd gleichmässig herzustellen ist. Der von den Erfindern des Verfahrens angegebene und durch die Fesca'sche Lufthaube vervollkommnete Deckapparat gestattet mit Hülfe eines warmen Nebels von 80 bis 100° C. in ca. 30 bis 40 Minuten einen weissen, harten Zucker direct aus der Füllmasse zu schleudern. Das Schröder-Weinrich'sche Verfahren unterscheidet sich von dem bis jetzt üblichen Schleuderverfahren vor Allem dadurch, dass die zu schleudernde Füllmasse nicht eingemaischt, sondern in compacter, für die Centrifuge geeigneter Form in die Schleuder eingesetzt wird. Der dadurch erwachsende Vortheil liegt auf der Hand, da selbstverständlich die beim Maischen stattfindende Zerstörung von Krystallen von vorn herein ausgeschlossen ist, somit aller in der Füllmasse enthaltene krystallisirte Zucker als solcher auch sofort gewonnen wird. Man kann sich von der scharfen Trennung der Krystalle vom Syrup überzeugen, indem man

1) Alfred Marschall, Zeitschrift der Vereine für die Rübenzuckerindustrie im Zollverein 1871 p. 1; Dingl. Journ. CCIII p. 396; Polyt. Centralbl. 1872 p. 609.

[redacted]

den abfliessenden Syrup genau mit dem Auge, wie mit den Fingern prüft; man wird dabei selten namhafte Mengen von Krystallen darin entdecken. Die Mescheriner Zuckerfabrik schleuderte an dem Tage, wo diese Mittheilung verfasst wurde (dem 30. October 1871), bereits den 77. Sud Rohzucker auf diesen Schröder-Weinrich'schen Centrifugen. Der Verf. beabsichtigt noch nicht, den Zuckerfabrikanten absolute Zahlen zu geben, da die gewonnene Ausbeute je nach der angewendeten Füllmasse sich verschieden gestaltet; er kann aber mit grösster Ueberzeugung aussprechen, dass noch auf keine andere Art eine so bedeutende Ausbeute aus der Füllmasse erzielt wurde. Hierbei darf aber nicht unerwähnt bleiben, dass man verstehen muss, sich für dieses Verfahren einmal eine geeignete Füllmasse zu bereiten, dann aber dieselbe bis zum Tage des Schleuderns, was mit Vortheil schon nach 24 Stunden geschehen kann, zu behandeln. Eine Fabrik, welche im Stande ist, gut laufende, stramme Brote zu kochen, wird in der Darstellung einer geeigneten Füllmasse für das Schröder-Weinrich'sche Verfahren keine Schwierigkeiten finden. Wie beim Kochen auf Brote es keine seltene Erscheinung ist, dass die Brote ohne sofort in die Augen fallende äussere Veranlassung plötzlich aufhören zu laufen, so wird es auch bei dem neuen Schleuderverfahren zeitweise vorkommen, dass der Syrup sich nicht so bereitwillig von den Krystallen trennt; es giebt dann aber verschiedene leicht auszuführende Handgriffe, um diesen Uebelstand zu beseitigen und einen verkäuflichen Zucker zu erzielen. Es ist dem Verf. gerade gelungen, aus solchen schlecht laufenden Füllmassen mit Hülfe einer kleinen Decke recht hoch po-

[redacted]

render Rohzucker. Ja, man kann durch Innehaltung einer bestimmten Zeit und Temperatur der Decke mit Leichtigkeit einen Zucker von gewünschter und gleichmässiger Polarisation aus der Füllmasse schleudern. Das Schröder-Weinrich'sche Verfahren ist ferner noch deshalb als ein grosser Fortschritt zu begrüssen, weil man dadurch aller Abhängigkeit von dem mit dem Schleudern betrauten Arbeiter vollkommen überhoben ist. Was überhaupt aus einer Füllmasse zu erreichen ist, das wird sicher nach diesem Verfahren erreicht werden, wenn man die Füllmasse selbst nur, wie schon oben gesagt, für das Verfahren darzustellen versteht. Dies ist aber nicht schwierig, und ein guter Bodenmeister wird bald den Schwerpunkt des Verfahrens heraus fühlen. Vor allen Dingen lasse man sich nicht durch die kleinen Schwierigkeiten zurück schrecken, die sicherlich bald nach wenigen Tagen verschwinden werden. Die Herren Fesca und Weinrich haben sich in Mescherin selbst überzeugt, dass die Arbeiter, wenn sie einige Tage mit den neuen Schleudern gearbeitet hatten, nur mit Unlust an die alten zurück gingen. Schliesslich bemerkt der Verf. noch, dass ihm mehrere Briefe von Fabrikanten vorliegen, welche eine oder mehrere ihrer alten Schleudern für das Schröder-Weinrich'sche Verfahren haben umarbeiten lassen, nun aber mit dem Gange derselben im höchsten Grade unzufrieden sind. Daran trägt seiner Vermuthung nach nur das Fehlen des Gleichgewichts-Regulators die Schuld. Dieser ist nämlich völlig unentbehrlich, da bei einer aus fünf im Gewicht nicht selten um 1 bis 2 Pfd. von einander abweichenden Broten bestehenden Ladung eine gleichmässige Beschickung der Centrifuge nicht möglich ist. Was aber der Gang einer ungleich beschickten Schleuder zu bedeuten hat, weiss jeder Fabrikant aus eigener Erfahrung. Die von Albert Fesca und Comp. der Mescheriner Fabrik gelieferten Centrifugen haben wegen des so vorzüglich functionirenden Regulators einen allen Anforderungen entsprechenden Gang, und der Verf. kann daher allen Fabrikanten, welche zum Schröder-Weinrich'schen Verfahren übergehen wollen, die aus der Fesca'schen Werkstatt hervorgehenden Schleudern empfehlen.

O. Kohlrauch[1]) berichtet über das J. Schröder'sche Zuckergewinnungsverfahren, welches darin besteht, dass man auf Krystall gekochte Masse in Blechkisten füllt, in welchem bis zum Erkalten der Masse noch feines Korn anschiesst, die Kästen dann ausstösst, die Füllmassestücke ganz in die Centrifuge setzt, schleudert und eventuell mit Dampf deckt. Bei der Arbeit auf Rohzucker wird die Masse wie gewöhnlich geschleudert, bei Arbeit auf weisse Waare dagegen wird der Mantel der Centrifuge oben mit einem Blechdeckel geschlossen, in dessen Mitte sich ein ca. 9 Zoll weiter Stutzen befindet, der die Zuleitung des Dampfes und der Luft ermöglicht. Nach dem Ausschleudern des grünen Syrupes wird der Dampf durch die Röhre zugelassen. Das Gemisch von Dampf und Luft wird fast bis zur Condensation abgekühlt. Die heisse Luft zieht durch zwei Stutzen ab, welche

1) O. Kohlrauch, Organ des Vereins für Rübenzucker-Industrie in der österreich.-ungar. Monarchie 1872 p. 22; Dingl. Journ. CCIII p. 133; Polyt. Centralbl. 1872 p. 460; Chem. Centralbl. 1872 p. 249.

am Mantel, diametral einander gegenüber stehend, angebracht sind. Im Uebrigen ist die Construction der Centrifuge die gewöhnliche **Fesca'sche**; nur sind in der Trommel zur besseren Erhaltung des Gleichgewichtes sogenannte Flughämmer oder Regulatoren angebracht. Nach dem Decken, welches 15 bis 16 Minuten in Anspruch nimmt, und wobei in der Centrifuge eine Temperatur von 48—50 °C. eintritt, wird der Dampf abgesperrt, und die Trommel läuft noch 7 bis 9 Minuten weiter, damit der Zucker mit atmosphärischer Luft vollständig getrocknet werde. Sodann wird sie in Stillstand gebracht, der Blechdeckel aufgezogen, und der weisse, trockene Zucker in Blöcken heraus genommen. Von den fertigen Producten wurde je eine Probe genommen, in ein Glas mit eingeschliffenem Stöpsel gegeben, versiegelt und an das Vereins-Laboratorium eingesendet. Die erhaltenen Resultate waren folgende:

Nr.	Füllmasse Pfd.	Rohzucker	Weisse Waare	Syrup	Ausbeute in Procenten Zucker	Ausbeute in Procenten Syrup	Gewichts-Differenz	Zeitdauer des Versuches in Minuten
I.	149	116	—	31	77,92	22,08	—2	2,5
II.	141	—	96,5	49	68,44	31,56	+4,5	23
III.	144	110	—	31	76,39	23,61	—3	3
IV.	142,5	104	—	36,5	72,98	27,02	—2	6
VI.	145,5	—	93,5	55	64,26	35,74	+3	Summa 90 à 30 incl. Beschickung
2.	142,5	—	91	54	83,86	36,14	+2,5	
3.	141,5	—	91	53,5	64,32	35,68	+3,	

Bemerkungen: I. und II. sehr stramme, auf Korn gekochte Füll-

[redacted]

Der Schwerpunkt des Verfahrens beruht sowohl bei der Arbeit auf Rohzucker, als auch bei der auf weisse Waare darauf, dass die Füllmasse nicht wie gewöhnlich durch Maschinen zerkleinert, sondern in fester Form in die Centrifuge gelangt, auf welchen Punkt auch bei der Patentnahme das grösste Gewicht gelegt wurde.

Die Ausbeute an Rohzucker, wie auch an weisser Waare, wird sich bei Saftwaare um ein Bedeutendes geringer stellen, und das Verfahren dürfte überhaupt für Rohzuckerfabriken von geringerem Werthe sein, wo hingegen es für weisse Waare, und zwar für Export in Piléform, jedenfalls sehr vortheilhaft erscheint, wenn man in Betracht zieht, dass eine auf dieses Verfahren eingerichtete Fabrik ausser den Saftmanipulationsräumen nur eines Füllhauses und eines Raumes für die Aufstellung der Centrifugen, dagegen keiner Bodenräume und Trockenstuben bedarf, und dass zur Darstellung des fertigen Zuckers eine verhältnissmässig so kurze Zeit ausreichend ist. Mit einer Centrifuge gewöhnlicher Grösse dürften in 12 Stunden ca. 15ᶻ Pilé erzeugt werden. Die erhaltenen Resultate ergeben, dass Director Schröder aus der Füllmasse I. 68 Proc. weisse Waare und 78 Proc. Rohzucker, ferner aus der Füllmasse II. 64 Proc. weisse Waare und 73 Proc. Rohzucker dargestellt hat. Dieses Resultat wurde bei Raffinade-Füllmasse gewonnen, und es bleibt Hrn. Schröder noch der Beweis zu führen übrig, dass bei der Verarbeitung von Saftfüllmasse verhältnissmässig ähnliche Ausbeuten erhalten werden. Stellt sich hier ein ähnliches Resultat heraus, so wird sich das Schröder'sche Verfahren sicher bald Eingang in der Zuckerfabrikation verschaffen.

Jünemann[1]) stellte Untersuchungen an über die Raffinirung der Rohzucker und über die Ausbringung des Zuckers aus Füllmassen und Melasse mittelst Alkohol. Vor mehr als zwanzig Jahren wurden die Untersuchungen der Rohzucker in einigen Raffinerien Frankreichs nach Payen's Methode vorgenommen; diese Methode besteht aber in Folgendem: Nachdem man das Wasser des Rohzuckers auf bekannte Weise mittelst Trocknen im Trockenschranke bestimmt hat, bringt man 10 Grm. des getrockneten Zuckers in eine Röhre und digerirt den Zucker mit ungefähr 50 Kubikc. Probelösung, die man durch Auflösen von 50 Grm. weissem getrockneten Zucker in einem Liter Alkohol von 85 Proc., zu welchem man 50 Kubikc. Essigsäure gesetzt hat, erhält. Diese Flüssigkeit löst den nichtkrystallisirbaren Zucker, die Melasse, auf, zersetzt den Zuckerkalk, greift aber den krystallisirbaren Zucker nicht an, weil sie gesättigt ist. Der so behandelte zu untersuchende Zucker wird auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet; der Gewichtsverlust giebt die Menge der fremden Substanzen in dem Rohzucker. Aus dieser Methode zur Bestimmung des Gehaltes an krystallisirbarem Zucker im Rohzucker entstand ein Verfahren zum Raffiniren des Rohzuckers, welches für H. Schwarz im Jahre 1864 in Frankreich patentirt wurde und welches seiner Wesenheit nach darin

1) Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie in Oesterreich-Ungarn 1872 p. 240; Chem. *Centralbl. 1872 p.* 475.

[redacted]

bestand: 100 Thle. Rohzucker wurden mit 20 Thln. Alkohol von 85 und 2 Thln. Salzsäure von 30 Proc. H Cl in einer gewöhnlichen M maschine gemaischt und in einer oben geschlossenen Centrifuge, welcl sehr feinen Maschen versehen war, ausgeschleudert. Die Geschwind der Centrifuge musste eine geringere sein als gewöhnlich. Die saure L der Melasse ging durch das Sieb ab und der letzte Rückhalt wurde 5 Thln. neutralen Alkohols von 85, 90, 95 und endlich von 100 Proc gewaschen, zum Schluss wurde der Zucker durch warme Luft in der C fuge getrocknet. Im Jahre 1868 wurden in Surání mit diesem nur in modificirten Verfahren Versuche angestellt und dabei die später angege Resultate erlangt. Eine Trommel von verzinntem Eisenbleche hatte Doppelboden, in welchen Dampf eingelassen werden konnte; in der war ein eiserner verzinnter Rührer, am oberen Boden ein Mannloch Trichter mit Hahn und ein Rohr mit Hahn; dieses Rohr konnte mit Kühlschlange verbunden werden; in den falschen Boden mündete ein mit Hahn und seitwärts vom falschen Boden war ein Mannloch zum H nehmen des Zuckers angebracht. Die Arbeit mit diesem Apparate w gende: 100 Thle. im Dampfbade getrockneten und hierauf gemahlenen zuckers wurden mit 20 Theilen Alkohol von 85 Proc., der früher mit 2 Salzsäure von 1,18 spec. Gew. gemischt war, in den Apparat gegeben, s liche Hähne geschlossen und der Rührer (5 Umdrehungen in der M durch eine Stunde in Bewegung gesetzt; hierauf wurde durch den u Hahn der saure Alkohol abgelassen, sodann dieser Hahn geschlosse

[redacted]

zucker sagen: Gewöhnliches Raffinir-Verfahren 75,80 Proc., Alkohol-Verfahren 90,00 Proc., oder von dem absoluten Zuckergehalt hier = 90,1 ergäbe das gewöhnliche Raffinir-Verfahren 84,12 Proc., das Alkohol-Verfahren 99,88 Proc.

II. Versuch mit 25 Pfd. einer Füllmasse, deren Zusammensetzung in 100 Thln. bestand, aus 79,50 Zucker, 10,45 Nichtzucker, 10,05 Wasser. Erhalten wurden 19,85 Pfd. = 79,40 Proc. weisser Zucker, dessen Zusammensetzung in 100 Thln. bestand, aus: 99,6 Thle. Zucker, 0,4 Thle. Nichtzucker. Bei dieser Zusammensetzung hätte das Gewicht des weissen Zuckers aber betragen sollen: 19,95 Pfd.; es waren daher 0,4 Proc. Zucker in die Melasse übergegangen. Dieser Versuch mit Füllmasse war insofern interessant, als er den Beweis lieferte, dass man erstes, zweites und drittes Product auf ein Mal und in einer Qualität erhalten könne.

III. Versuch mit $12^1/_2$ Pfd. einer Füllmasse, welche direct aus der Saturationspfanne ohne Vacuum eingedampft wurde, bei welcher also der Gebrauch des Spodiums gänzlich ausgeschlossen war. Die Zusammensetzung dieser Füllmasse war: 76,13 Proc. Zucker, 13,32 Proc. Nichtzucker, 10,55 Wasser. Es wurden erhalten 9,5 Pfd. = 76 Proc. weisser Zucker, dessen Zusammensetzung in 100 Thln. bestand, aus: 99,6 Proc. Zucker, 0,4 Proc. Nichtzucker. Bei dieser Zusammensetzung hätte das Gewicht des weissen Zuckers aber betragen sollen: 9,554 Pfd. Es waren somit 0,43 Proc. chemisch reiner Zucker in die Melasse übergegangen.

Es ist selbstverständlich, dass, um Zuckerverlusten vorzubeugen, die Füllmassen früher ihres Wassers beraubt, d. h. trocken gekocht wurden, das ist aber in fabriklicher Beziehung eine schwierige und kostspielige Arbeit. Die aus dem Apparat abgelassene Flüssigkeit enthielt ziemliche Mengen von Zucker gelöst, wurde daher mit Alkohol von 95 Proc., später auch mit Zuckerpulver versetzt, trotzdem konnte nicht aller Zucker in krystallisirtem Zustande erhalten werden, 0,2 bis 0,5 Proc. blieben gelöst. Es wurde daher versucht, gleich vom Anfange mit Alkohol von 95 Proc. zu arbeiten; dieser Versuch musste aber aufgegeben werden, weil im so hochprocentigen Alkohol die organischen Nichtzuckerstoffe nur sehr schwierig löslich waren, die Reinigung der Rohzucker daher nur unvollkommen vor sich ging. Der vom Zucker möglichst befreite Alkohol wurde mit Kalkhydrat bis zur vollkommenen Neutralität versetzt und destillirt. Da in gänzlich geschlossenen Gefässen gearbeitet wurde, so war der Alkoholverlust ein sehr kleiner, kaum ein Proc. des angewendeten Alkohols, da aber dieser nie mehr als 50 Thle. auf 100 Thle. Rohzucker oder Füllmassen betrug, so können also auf 100 Thle. Rohzucker etc. 1,5 Gewichtstheile Alkohol von 95 Proc. als Verlust gerechnet werden. Die Apparate wurden von der sauren Flüssigkeit wohl angegriffen, aber nicht in dem Maasse, dass das Verfahren dadurch unpraktisch geworden wäre. Die Thatsache nun, dass der im schwächeren aber sauren Alkohol gelöste unreine Zucker durch hochgrädigen neutralen Alkohol und Zuckerpulver aus der Flüssigkeit im reinen Zustande auskrystallisirt erhalten werden könne, führte auf die Idee, die Melassen in ähnlicher Weise zu behandeln, um vielleicht so daraus *den Zucker* zu erhalten. Es wurden daher 100 Gewichts-

[redacted]

theile Alkohol von 85 Proc., der früher mit 10 Thln. Salzsäure von 1,8 spec. Gew. gemengt war, mit 100 Thln. auf 48° Baumé eingedickter Melasse durch Rühren im früher angegebenen Apparate innig gemischt und später aus der Lösung durch Zusatz von 100 Volumtheilen Alkohol von 95 Proc. und 30 Thln. weissem Zucker in Pulverform der in der Melasse enthaltene Zucker zum Auskrystallisiren gebracht. Auf diese Art erhielt man bei 70 Proc. des in der Melasse enthaltenen Zuckers, die andern 30 Proc. blieben in der Lösung und konnten, da die Abscheidung der Salzsäure fabriklich nicht thunlich schien, nicht mehr gewonnen werden. Da die Wiedergewinnung der Melasse aus der sauren Lösung behufs Wiederbearbeitung höchst wichtig schien, so wurde statt Salzsäure die mittelst Kalkhydrat leicht abscheidbare Schwefelsäure versucht. Dies war im October 1868; sieben Monate darauf, im Mai 1869, wurde Margueritte's Verfahren[1]) veröffentlicht; da aber in dieser Veröffentlichung der praktische Standpunkt zu wenig in Betracht gezogen wurde, so versucht der Verf. den Gang der Arbeiten, wie es ohne erläuternde Zeichnung möglich ist, zu beschreiben. In einen horizontalen cylindrischen Kessel (Mischgefäss) werden aus einem Alkohol-Reservoir 100 Volumprocente oder 89,9 Gewichtsprocente Alkohol von 85 Proc. durch ein Rohr eingelassen, sodann 4,5 Proc. concentrirte Schwefelsäure von 66° Baumé beigegeben und zwei Minuten mittelst eines Rührers gemengt; hierauf werden aus einem Melassen-Reservoir durch ein Rohr in den Trichter des Mischgefässes 100 Gewichtsprocente Melasse von 25° Wärme nach Réaumur, welche früher auf 48° Baumé concentrirt wurde, eingelassen und dann 15 Minuten gut umge- [redacted]

brachten Trichterhahn, um 30 Proc. weissen Zucker in Pulverform beizuf..gen. Wenn alle Hähne des Krystallisirgefässes geschlossen sind, wird dasselbe in eine langsame rotirende Bewegung gebracht, und diese Bewegung durch 4—5 Stunden fortgesetzt. Durch das Zusetzen des hochgradigen Alkoholes und des Zuckerpulvers wird nun unter der constanten langsamen Bewegung des Krystallisationsgefässes der grösste Theil (bei 70 Proc.) des in der Flüssigkeit gelösten Zuckers in Krystallform ausgeschieden. Ein kleiner Hahn am Krystallisationsgefässe dient dazu, um sich durch Ablassen und Untersuchen der Flüssigkeit von dem Vorschreiten der Operation zu überzeugen. Man wird dabei folgendes bemerken:

Ursprüngliche Gradhältigkeit	16°, Zunahme	0°, Abgeschied. Zucker	0,0 Proc.
Nach einer Stunde „	35° „	19° „	17,5 „
Nach zwei Stunden „	45° „	29° „	26,7 „
Nach drei Stunden „	48° „	32° „	29,5 „
Nach vier Stunden „	50° „	34° „	31,3 „
Nach fünf Stunden „	54° „	38° „	35,0 „

Nach fünf Stunden setzt man das Krystallisationsgefäss in Ruhe, lässt durch einen Hahn den unreinen Alkohol ablaufen, giebt 50 Volumprocente Alkohol von 95 Proc. zu, um den unreinen, zwischen den Zuckerkrystallen anhängenden Alkohol zu verdrängen, und schliesslich lässt man Dampf in den Doppelboden des Krystallisationsgefässes eintreten, um den Alkohol zu verjagen und den Zucker zu trocknen; letztere Operation erfordert einen Zeitaufwand von $1^1/_2$ Stunden. Der letztlich angewendete Alkohol wird zum zweiten Processe im Mischgefässe verwendet. Man kann die Arbeit auch so einrichten, dass, nachdem der Alkohol abgelassen ist, man eine passende Menge heissen Wassers, um mit dem Zucker Syrup von 35° B. zu bilden, in den Apparat giebt und eine Viertelstunde erhitzt, um den Alkohol zu verjagen; man erspart mehr als eine Stunde Zeit und ebenso das lästige Auf- und Zuschrauben des Apparates, um den Zucker herauszunehmen. Der resultirende farblose Zuckersyrup wird, nachdem er einer mechanischen Filtration unterworfen, auf gewöhnliche Weise weiter verarbeitet.

Man erhält aus 100 Thln. Melasse von gewöhnlicher Concentration = 42° B. 87—88 Thle. Melasse von 48° B. und aus dieser:

32 bis 35 Thle Zucker von durchschnittlich 99,6 Polarisation,
20 bis 24 Thle. Melasse.

Das übrige sind schwefelsaure Salze und organische Stoffe. Wenn hier wie auch in Margueritte's Veröffentlichung des Alkohol-Verfahrens von 32 bis 35 Thln. Zucker die Rede ist, die man aus 100 Thln. Melasse gewöhnlicher Concentration erhält, so ist das nur von der ersten Bearbeitung zu verstehen, denn es ist allerdings, wie Verf. sich durch zahlreiche Versuche überzeugt hat, möglich, aus der sauren Melasse mittelst Kalkhydrat die Schwefelsäure als schwefelsauren Kalk niederzuschlagen, und nachdem die Masse durch eine Filterpresse gedrückt wurde, die Flüssigkeit, behufs Gewinnung des Alkoholes, zu destilliren; als Rückstand resultirt Melasse, die neuerdings in Arbeit genommen werden kann ... ...se Weise war es möglich, 90—95 Proc. des in der ... zu gewinnen. Der

Gang der Arbeit mit einem Apparate, der 20 Ctr. Melasse auf einmal zu verarbeiten erlaubt, wäre, wenn man das Eindicken der Melasse auf 48° B. als geschehen betrachtet, nun ungefähr Folgender:

Einströmen von 17 Ctr. Alkohol von 85 Proc. . .		30 Minuten
Mischen mit Schwefelsäure		5 ,,
Einströmen von 20 Ctr erwärmter Melasse . . .		45 ,,
Mischen		15 ,,
Pumpen in zwei Filterpressen	1 Std.	30 ,,
Pumpen in das Krystallisationsgefäss	1 Std.	— ,,
Einströmen von 17 Ctr. Alkohol und Einfüllen von 6 Ctr. Zuckerpulver	— ,,	30 ,,
Rotirende Bewegung	5 ,,	— ,,
Ablassen des Alkoholes	1 ,,	— ,,
Verjagung des Alkoholes	— ,,	15 ,,
Ablassen des Zuckersyrups, Ausdämpfen des Apparates	1 ,,	10 ,,

Aus Vorstehendem erhellt, dass mit 1 Mischgefäss, 2 Filterpressen und 3 Krystallisationsgefässen mindestens dreimal in 12 Stunden gearbeitet werden kann und dass bei geregelter Arbeit mit diesen 20 Ctr. Melasse fassenden Apparaten in 24 Stunden 120 Ctr. Melasse bearbeitet werden können, welche bei der ersten Bearbeitung eine Ausbeute von durchschnittlich 38 bis 42 Ctr. weissen Zucker liefern würden. Der Gang der Arbeiten bietet mit Ausnahme der Entleerung der Filter keine erheblichen praktischen Schwierigkeiten; um aber Alkoholverlusten und den Gefahren vorzubeugen, welche die Verflüch-

[redacted]

des Gebrauches von Spodium, der Centrifugen etc. Die Nachtheile beim Verfahren selbst, als Zerstörung der Apparate durch die saure Flüssigkeit, Alkoholverlust, sind bei dem in Rede stehenden Verfahren ebenfalls geringer, als bei der Behandlung der Melassen mit Alkohol und Schwefelsäure. In seiner Abhandlung sagt Margueritte: „Demnach hat der Verf. Melasse mit einem Ueberschusse von mit Schwefelsäure versetztem Alkohol behandelt und so nach hinreichendem Umschütteln einerseits einen sehr beträchtlichen Niederschlag, andererseits eine sehr gefärbte Flüssigkeit erhalten. In letzterer fand derselbe: Metapektin-, Parapektin-, Milch- und Aepfelsäure, Mannit, Assamar und verschiedene Farbstoffe. Im Niederschlage waren nachzuweisen: Zucker, Metapektin, Parapektin, Apoglucinsäure, die schwefelsauren Salze von Kali, Natron und Kalk. Man sieht, dass zwar viele fremde Stoffe in Lösung bleiben, aber auch noch einige mit dem Zucker gefällt werden, daher diese Methode nicht technisch zur Gewinnung reinen Zuckers benutzt werden kann. Dennoch ist noch das Gemisch von Alkohol mit verschiedenen Säuren öfter zum Behandeln der Producte der Zuckerfabrikation vorgeschlagen worden, und ein hierauf gegründetes System ist schon vor längerer Zeit, jedoch erfolglos, zum Entfärben der Rohzucker versucht worden.“ Margueritte ist im Rechte, wenn er von der Behandlung der Zucker und Füllmassen mit vorher mit Schwefelsäure angesäuertem Alkohol spricht; er ist aber entschieden im Unrecht, wenn er glaubt, dass bei der Behandlung mit Alkohol und Salzsäure oder Essigsäure irgend ein anderer fester Körper als Zucker von 99,6 bis 99,8 Polar im Rückstande gefunden werden könne. In der Flüssigkeit sind in diesem Falle alle oder annähernd alle Nicht-Zuckerstoffe gelöst; wenn ein ähnliches System aufgegeben wurde, so hat das wohl in der bis jetzt nicht überwundenen Schwierigkeit seinen Grund, ein Alkohol-Verfahren überhaupt fabriklich ausführbar zu machen; dieser Vorwurf trifft aber wenigstens heute noch Margueritte's System eben so gut, wie jedes andere Alkohol-Verfahren.

E. Piedboeuf und F. Hurtzig[1]) liessen sich eine Vorrichtung zur Fabrikation von Zucker in Broten für Bayern patentiren. Der Zweck der neuen Erfindung ist, das bisherige langwierige Verfahren der Bereitung von Melis und Raffinade in Hutform durch ein rasches, billigeres, sowohl für die Rohzuckerfabriken, als für die Raffinerien anwendbares Verfahren zu ersetzen. Dieses Verfahren besteht darin, den aus der Centrifugalmaschine gewonnenen gedeckten rohen oder raffinirten Zucker sofort in feste Brotform zu bringen, und wird unter Anwendung einer Presse, welche im Stande ist, einen Druck von etwa 60 Pfund auf den Quadratzoll hervorzubringen, mittelst der durch Fig. 47 bis 49 abgebildeten Vorrichtung ausgeführt. Diese Vorrichtung besteht aus vier Theilen: Fig. 47, die Brotform, ein flacher Kasten in Gestalt einer Schublade mit einem Boden *A*, bestehend aus einer glatten Metallplatte, und nur drei Seitenwänden *B*, *B*, *C*. Die Oberflächen der inneren Seiten und des Endes neigen sich vom Boden etwas

---

[illegible] nd F. Hurtzig, Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1871 [illegible] 2 *p. 179*; Chem. Centralbl. 1872 p. 217.

auswärts, hinreichend zum Abziehen. Diese Form, welche man nach Bedarf grösser oder kleiner machen kann, gleitet in Fig. 48 einem ebenfalls dreiwandigen Führungskasten *D D E*, so dass das offene Ende der Brotform gegen das geschlossene Ende *E* des Führungskastens stösst. Dieses Ende

Fig. 47.

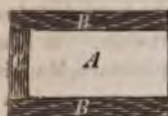


Fig. 48.



Fig. 49.



ist von derselben Höhe, wie die Seiten der Brotform *A*. Fig. 49 zeigt einen Füllkasten *F*, welcher oben und unten offen ist. Derselbe ist so eingerichtet, dass er von einer feststehenden Fläche *K* über die Brotform gleitet, indem er sich zwischen den Führungsleisten *G*, *G* auf der Fläche und den Seiten *D*, *D* des Führungskastens hält. Das Verfahren beim Betriebe ist folgendes; Die Brotform wird in den Führungskasten gestellt; der Füllkasten *F* wird, während er auf der Fläche ruht, mit Zucker aus den Centrifugen gefüllt, dann über die Brotform geschoben und zurückgezogen, wodurch letztere sich gleichmässig mit Zucker anfüllt. Es wird dann ein flacher Deckel, so gross, dass er lose in die Brotform passt, auf den Zucker in der Form gelegt, und der Führungskasten mit der Brotform in seinem Innern unter eine Presse gebracht, welche einen Druck auf den Deckel und den darunter liegenden Zucker ausübt, gross genug, dass die Theilchen oder Körnchen des letzteren sich an einander festsetzen. Sobald der Kasten aus der Presse kommt, wird die Brotform heraus gezogen und umgewendet, so dass der fertig gepresste Zucker auf den flachen Deckel zu liegen kommt, um auf demselben bis zum vollständigen Trocknen liegen zu bleiben. Von den Deckeln, welche aus Holz hergestellt sind, muss eine dem Umfange der Fabrikation entsprechende Anzahl vorhanden sein.

Gerken[1]) liess sich in Frankreich ein Brevet auf die Raffination des Zuckers geben, welche im wesentlichen darin besteht, dass der Rohzucker mit Zuckersyrup gemischt und dann in einen Saugapparat gebracht wird.

Houghton Gill[2]) schrieb eine umfangreiche Abhandlung über die Raffination des Zuckers.

V. Day[3]) in Glasgow liess sich (für England) für St. W. Bemer in Boston ein Verfahren zur Raffination des Zuckers patentiren, welches in der Anwendung einer Lösung von phosphorsaurem Natron besteht. Zum Entfärben von Zucker, Syrup etc. wendet R. Dawlings[4]) in

1) Gerken, Bullet. de la soc. chim. 1871 Oct. bis Dec. p. 389.
2) Hougthon Gill, Chemic. News 1872 XXV Nr. 634 p. 27; 635 p. 39; 636 p. 52; 638 p. 78; 640 p. 104; 641 p. 111.
3) V. Day, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 124.
4) R. Dawlings, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 124.

London (nach einem Patent für J. Brought und W. H. Gilson) kohlensaures Eisenoxydul an.

A. Drummond und Sterry Hunt[1]) beschreiben ihr Verfahren zum Reinigen des Rohzuckers von einem Eisengehalte. Zu diesem Zwecke wenden die Genannten Schwefelbarium oder Einfachschwefelcalcium in Verbindung mit schwefelsaurer Magnesia an. Der Auflösung von Zucker (oder dem Syrup) setzt man so viel Kalkmilch zu, dass sie schwach alkalisch wird. Dann wird das Schwefelbarium oder Schwefelcalcium in Pulverform, vorzugsweise aber in Wasser aufgelöst, zugesetzt, indem man das Ganze bei einer Temperatur zwischen 38—65⁰ tüchtig umrührt. Wenn diese Lösung nun einem mit Bleizucker befeuchteten Papier eine dunkle Farbe ertheilt, so ist die Menge des Schwefelbariums (oder Schwefelcalciums) hinreichend; ausserdem muss mehr zugesetzt werden. Nun wird schwefelsaure Magnesia in Lösung zugesetzt, indem man von diesem Salze $1^1/_2$ Pfd. für jedes Pfd. Schwefelbarium oder für jedes $^1/_2$ Pfd. Schwefelcalcium verwendet. Das Ganze wird tüchtig umgerührt und erhitzt. Eine geringe Quantität Blut oder Eiweiss erleichtert die nachfolgende Filtration. Das Ganze wird nun durch ein Filter passirt und ist dann für den nachfolgenden Raffinirprocess fertig. In den meisten Fällen werden 2 oder 3 Pfd. Schwefelbarium (oder beiläufig halb so viel Schwefelcalcium) für die Tonne Zucker ausreichend sein. Die Theorie des Verfahrens ist: Das Eisen, welches als Oxyd in dem Syrup in Lösung gehalten ist, wird durch das Schwefelbarium in Schwefeleisen verwandelt, welches unlöslich ist. Der nachherige Zusatz von schwefelsaurer Magnesia verwandelt alles überschüssige Schwefelbarium in ein sehr unbeständiges Schwefelmagnesium, während der Baryt, wenn solcher angewandt wurde, als ein ganz unlösliches Sulphat abgeschieden wird, welches man mit dem Schwefeleisen durch Filtriren absondert.

J. Duncan und J. Stenhouse[2]) reinigen den Zucker in Form von Rohsyrup etc. von Eisen durch Füllen desselben mit der Schwefelverbindung einer alkalischen Erde. Ist die zu behandelnde Zuckerlösung sauer, so neutralisirt man zuvor mit Kreide.

A. Ahrens[3]) (in Prag) beschreibt ein von E. Langen in Cöln construirten Araeometer, Wasserwage genannt, für das Absüssen der Kohlefilter.

H. Minssen[4]) beschreibt die Explosion eines Monte-jus in in einer schlesischen Zuckerfabrik.

---

1) A. Drummond und Sterry Hunt, Scientif. American 1872 p. 67; Dingl. Journ. CCIII pag 325; Chem. Centralbl. 1872 p. 235. (Dasselbe Verfahren wurde J. Patterson für G. A. Drummond in Montreal in Canada patentirt. Vergl. Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 341.)

2) J. Duncan und J. Stenhouse, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 64; Polyt. Centralbl. 1872 p. 623; Chem. Centralbl. 1872 p. 254; Bullet. de la soc. chim. 1871 Oct. bis Decb. p. 392.

3) A. Ahrens, Techn. Blätter, Prag 1872 p. 60; Dingl. Journ. CCIV p. 423.

4) H. Minssen, Dingl. Journ. CCIV p. 510.

[redacted]

... eine Methode der Zuckergewinnung aus Me-... die sich auf die Ausscheidung des Zuckers als Kalksaccharat ... Muster des reinen Saccharates von Weiler untersucht, ... Zucker und 0,549 Proc. Alkalien. Das Nähere des Ver-... ist nicht bekannt. (Ein ähnliches Verfahren liessen sich ... und C. R. Bilange[2]) in Paris für England patentiren.)

Horsin-Déon[3]) stellte Untersuchungen an über die Verbindungen des Zuckers mit Kalk.[4]) Seit langer Zeit ist bekannt, dass eine hinreichend concentrirte Lösung von Calciumsaccharat beim Erwärmen sich trubt und dreibasisches Calciumsaccharat ausscheidet. Ausserdem hat Peligot 1851 nachgewiesen, dass bei bestimmter Concentration die Lösung wie Eiweiss coagulirt, dass der Niederschlag beim Abkühlen wieder verschwindet und die Lösung nach völliger Abkühlung wieder klar und durchsichtig wird. Verschiedene Chemiker, zuletzt Boivin und Loiseau, haben diese Erscheinungen theoretisch zu erklären gesucht. Verf. ist durch einige neue Beobachtungen zu genauerem Studium veranlasst worden und hat folgende Resultate gefunden: 1. Trübt sich eine Lösung von Zuckerkalk bei 100^0 nicht, so kann die Abscheidung des dreibasisichen Calciumsaccharats durch hinreichenden Wasserzusatz jedesmal hervorgerufen werden. 2. Setzt man zu einer durch Erwärmen sich trübenden Lösung einen Ueberschuss von Zucker, so erzeugt Temperaturerhöhung auf 100^0 keinen Niederschlag mehr. 3. Je mehr Kalk die Lösung enthält, desto grössere Neigung hat sie, bei 100^0 zu gerinnen: je weniger Kalk, desto concentrirter muss die Lösung sein, um

[redacted]

: bei 100° sich nicht trübende Lösung durch Verdünnung mit Wasser
Niederschlag geben. 2. Die Trübung durch Zuckerzusatz verschwinden.
hinreichender Concentration und mässigem Zuckergehalte die ganze
g gerinnen. Je mehr Kalk die Flüssigkeit enthält, desto weniger dicht
t sie zu sein, um zu gerinnen. (Lösungen von 171 Zucker und 29,6
35,0 zeigten 1,1502 resp. 1,0402 spec. Gew.) Zur Erklärung dieser
chen haben Boivin und Loiseau die Präexistenz des dreibasischen
rats in dem Zuckerkalk angenommen; dagegen scheint dem Verf. die
nter 5. angeführte Thatsache zu sprechen; hätte das dreibasische Sac-
präexistirt, so müsste es sich durch Erkalten wieder lösen. Es muss
ch in der Flüssigkeit eine Zersetzung eingetreten sein. Die vom
schlage abfiltrirte Lösung zeigt die Zusammensetzung des *einbasischen*
rats (171 Zucker mit 28 Kalk). Zuckerkalk von 171 Zucker und
lk enthält auf 4 Aeq. Zucker 5 Aeq. Kalk. In der erwärmten Flüssig-
würden 10 Aeq. Zucker mit 30 Aeq. Kalk verbunden, die übrigen 14
frei sein. Nach dem Erkalten findet man im Niederschlage 3 Aeq.
sisches, in der Lösung 21 Aeq. monobasisches Saccharat. Sonach zer-
ich eine auf 100° erwärmte Saccharatlösung mit hohem Kalkgehalte
on starker Concentration beim Erkalten in ein Gemenge von unlöslichem
sischem und von löslichem einbasischen Saccharat. Die Ausscheidung
reibasischen Saccharats findet nur bei sehr concentrirten und bei sehr
nten Lösungen Statt; bei mittlerer Dichtigkeit nicht. Die Verbindung
8 Kalk mit 201,5 Zucker gerinnt bei einer Dichte von 1,153, bleibt
ei 1,077, gerinnt wieder bei 1,065; das Saccharat 28 Kalk mit 171
r gerinnt bei 1,200, bleibt klar bei 1,080, gerinnt wieder bei 1,071.
suchungen über die Dichten, welche verschieden zusammengesetzte
rkalklösungen haben müssen, um bei 100° zu gerinnen, gaben folgende
tate:

Auf 28 Kalk:

Zucker	Dichtigkeit
171	1,071
201,5	1,065
232	1,060
262,5	1,055
293	1,050
323,5	1,0474
354	1,0460
384,5	1,0454

unehmendem Zuckergehalte nimmt also die zum Gerinnen der Lösung
ge Dichtigkeit ab, aber nicht proportional dem Zuckergehalte.

F. M. Raouls[1]) beobachtete die Verwandlung von Rohrzucker
extrose (Glycose) durch die Einwirkung des Lichtes. Er
dass ein Syrup viel Dextrose enthalten kann, selbst wenn zu seiner Be-
g nur Rohrzucker angewendet wurde, und dass ein solches Präparat
Dextrosegehaltes wegen nicht nothwendig als gefälscht zu betrachten ist.

) F. M. Raouls, Ann. de chim. et de phys. (4) XXIII p. 299; Ann. der
ie und Pharm. 1872 CLXII p. 272.

[redacted]

c) Saccharimetrie.

W. Pillitz [1]) lieferte höchst schätzbare kritische Arbeiten über die Methoden der Zuckerbestimmung, namentlich über die von H. von Fehling und von C. Knapp [2]) vorgeschlagenen maassanalytischen Methoden, sowie das Polarisations- und Gährverfahren. Zu diesem Behufe musste eine Zuckerlösung vorhanden sein, von genau bekanntem Gehalte an reinem Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$. Nach vorliegenden Vorschriften soll der käufliche Traubenzucker bei 100 °C. getrocknet und sodann mit absolutem Alkohol mehrere Stunden lang gekocht werden. Beim Erkalten des Alkohols krystallisirt aus demselben der Traubenzucker in warzenähnlichen Formen aus. Der angewandte Traubenzucker war fast schneeweiss, schmolz jedoch schon unter 100°. Beim Erstarren waren zwei Schichten bemerkbar, eine untere zähe braune, und eine obere weisse krystallinische Schicht. Diese von der unteren getrennt, sodann aus Alkohol umkrystallisirt, gab ein schönes Product, jedoch eine sehr geringe quantitative Ausbeute. Günstigere Resultate erhält man, wenn man eine möglichst concentrirte Lösung von Traubenzucker bereitet und dieselbe (nach Scheibler's Erfahrung am besten durch directes Exponiren dem Sonnenlichte) zur Krystallisation hinstellt. Nach einigen Tagen erstarrt die ganze Lösung zu einem compacten Krystallbrei, bestehend aus Traubenzuckerkrystallen, die noch von unkrystallisirbarem Zucker umschlossen sind, ähnlich wie bei dem erstarrten Honig. Durch Waschen mit verdünntem Alkohol und Auspressen der Krystalle zwischen Fliesspapier [redacted]

Zeitdauer der Digestion 6 Stunden lang fortgesetzt wird. Die vom Verf. unter Anwendung der Fehling'schen Probe erhaltenen Resultate bestätigen dies. Die von C. Knapp in Ausführung gebrachte Methode zum Titriren des Zuckers basirt auf der vollständigen Zersetzung einer alkalischen Cyanquecksilberlösung durch Traubenzucker in der Siedhitze, was unter gleichen Umständen bei Rohrzucker nicht der Fall ist. Der Verf. beschreibt diese Methode und fügt bezüglich der Endreaction (mittelst Schwefelammoniums) hinzu, dass dieselbe momentan und mindestens eben so empfindlich eintritt, wenn man den transparenten Fleck (auf Filtrirpapier) ansäuert und mit Schwefelwasserstoff reagirt. Zu diesem Behufe taucht man ein Haarröhrchen bis unter das Niveau der zu prüfenden Flüssigkeit und bringt die daselbst aufgestiegene geringe Flüssigkeitsmenge durch gelindes Herausblasen auf ein Stück schwedisches Papier, lässt nun den transparenten Fleck zuerst von den Dämpfen der rauchenden Salzsäure, hernach von Schwefelwasserstoff durchziehen, indem man den Flecken über die entsprechenden Flaschenmündungen hält. Die Reaction tritt scharf und fast momentan ein, wenn die angewandten Agentien möglichst stark sind. Diese Reaction ist übrigens auch bei der Fehling'schen Titrirmethode recht gut anwendbar und ist in vielen Fällen, besonders wo man es mit complicirten (Dextrin, Eiweiss, Gerbsäure enthaltenden) zuckerhaltigen Flüssigkeiten zu thun hat und beim Titriren sich undeutlich grünliche Färbungen einstellen, ein ganz angenehmer Behelf, den Endpunkt der Reaction sicher zu bestimmen.

Aus den vergleichenden Versuchen nach Fehling und Knapp hat sich ergeben, dass beide Methoden übereinstimmende Resultate lieferten. Es ist jedoch zu beobachten, dass, bei der Vornahme einer Prüfung nach der Knapp'schen Titrirmethode, die zu prüfende Flüssigkeit vollkommen klar und frei von suspendirtem Quecksilber sein muss, da dasselbe in so fein vertheiltem Zustande von den angewandten Agentien ebenso empfindlich angezeigt wird und zu missliebigen Irrthümern Veranlassung geben kann. Es kann jedoch ein Umstand nicht unerwähnt bleiben. Beim Titriren verschiedener *Trauben-Moste* zeigte sich's, dass die Fehling'sche und Knapp'sche Methode Uebereinstimmung erzielten. In vielen Fällen jedoch stellten sich beträchtliche Differenzen ein. Wenn nämlich ein Most gleich nach dem Keltern den Proben unterzogen wurde, so ergab sich völlige Uebereinstimmung. Moste hingegen, die einige Tage der atmosphärischen Luft exponirt waren, jedoch noch keine Merkmale einer Gährung zeigten, ergaben nach Knapp bald höheren, bald niederen Zuckergehalt, als nach Fehling. Ob vor dem Eintritte der Gährung der in den Mosten enthaltene Zucker sich in verschiedene und die alkalische Cyanquecksilberlösung in geringerem oder höherem Grade reducirende Zuckerarten spaltet, möge dahingestellt bleiben. Die besagten Moste drehten sämmtlich die Polarisationsebene nach links.

Bei der Bestimmung des Zuckers durch die geistige Gährung wurden die Gährversuche in dem Fresenius-Will'schen Kölbchenpaare vorgenommen. In dem einen Kölbchen befand sich die zuckerhaltige Flüssigkeit von genau bekanntem Gehalte (durch Inversion einer gewogenen Rohrzuckermenge bereitet) sammt reiner ausgewaschener Hefe. Die sich hie

[redacted]

wickelnde Kohlensäure wird durch das zweite bis zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Kölbchen geleitet, wo das Gas entfeuchtet und gewaschen entweicht. Aus der Gewichtsdifferenz des Apparates, vor und nach der Gährung, ergiebt sich die Menge der entwickelten Kohlensäure, woraus auf die vorhanden gewesene Zuckermenge Rückschluss gemacht wird, da nach Pasteur 100 Thle. Zucker 46,7 Thle. CO_2 bei der Gährung entwickeln. Die angestellten Versuche bestätigten die bekannte Thatsache, dass die Resultate stets zu niedrig ausfallen, was in der Unmöglichkeit seine Begründung findet, die Kohlensäure genau zu bestimmen. Der in der Gährflüssigkeit absorbirten Kohlensäure wird keine Rechnung getragen, indem das Durchsaugen von Luft nach beendeter Gährung blos die Kohlensäure aus dem Apparate verdrängt und in der vergohrenen Flüssigkeit noch immer eine Menge Kohlensäure vorhanden ist, entsprechend der Löslichkeit und dem Partialdrucke des Gases, wie der Menge der vergohrenen Flüssigkeit. Ferner ist die Menge der entwickelten Kohlensäure nicht nur von der Zuckerquantität abhängig; Concentrationsverhältnisse, Temperatur der Vergährung etc. üben ebenfalls, wenn auch in geringerem Maasse, ihren Einfluss aus. Es tritt auch nicht selten z. B. bei der Vergährung der käuflichen Traubenzucker noch der Uebelstand ein, dass im Destillationsrückstande der vergohrenen Flüssigkeit eine braune, melassige, übelschmeckende Masse restirt, die die Fehling'sche sowohl wie die Knapp'sche Lösung im hohen Grade reducirt; also wie es scheint ein unvergährbarer Zucker, der einerseits der Kohlensäure-Entwicklung sich entzieht, andererseits hingegen von den Titriragentien an- [redacted]

Zuckerart	Titrirmethoden		Polarisirt	Gährung
	Nach Fehling	Nach Knapp		
Eine 5,338 Proc. (aus Alkohol krystallisirt) reine Traubenzucker-Lösung	a*) = 5,37 b = 100,6 Procc.	8,28 98,9 Proc.	5,2 97,5 Proc.	4,98 92,5 Proc.
Eine 7,362 Proc. aus Rohrzucker erhaltene Invertzucker-Lösung	a = 7,32 b = 99,4 Proc.	7,50 101,8 Proc.	Links —3	6,52 88,5 Proc.
Selbstbereiteter, direct nach dem Pressen untersuchter Most	12,88 Proc.	12,88 ,,	Links —3,6	—
Desgl, ein anderer Most	16,66 ,,	18,39 ,,	Links	—
Längere Zeit der Luft exponirter Most	13,59 ,,	10,2 ,,	Links	—
Desgl. ein anderer Most	13,59 ,,	16,34	Links	—
Käuflicher Traubenzucker 10 Grm. auf 100 C.-C.	a = 8,0 b = 80 Proc.	8,34 83,4 Proc.	6,8 68 Proc.	6,208 62,08 Proc.
Desgl. 12 Grm. auf 100 C.-C.	a = 10,24 b = 85,32	10,24 85,32	9,48 79,0 Proc.	7,56 63 Proc.
Diabetische Harne 1	3,59 Proc.	3,68 Proc.	2,4 ,,	—
„ „ 2	3,67 ,,	3,47 ,,	2,3 ,,	—
„ „ 3	4,16 ,,	4,21 ,,	3,0 ,,	—

*) a = Zuckermenge in 100 Flüssigkeit.
b = Zuckermenge in 100 Zucker.

keit hierbei auf ein Minimales reducirt war. Von Zeit zu Zeit wurden Proben gemacht:

a. Mittels der Fehling'schen Lösung.

Datum	Zucker Proc.
5. August	0,801 Proc.
7. ,,	0,778 ,,
16. ,,	0,649 ,,
25. ,,	0,625 ,,
3. September	0,[illegible]88 ,,
3. October	0,550 ,,
2. December	0,500 ,,

b. Durch Polarisation.

Datum	Zucker Proc.
5. August	5,73 Proc,
3. September	3,7 ,,
3. December	3,0 ,,

Diese Versuche werden in ähnlichem Sinne fortgesetzt.

C. Scheibler[1]) bestimmte die **Löslichkeit des Zuckers in Alkohol- und Wassermischungen** verschiedener Concentration und bei verschiedenen Temperaturen. Aus der vom Verf. gegebenen Tabelle stellen wir folgende Angaben zusammen:

1) C. Scheibler, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 386; Dingl. Journ. CCV p. 276, 389; Polyt. Centralbl. 1872 p. 756, 889; Chem. Centralbl. 1872 p. 385; Neues Jahrbuch für Pharm. XXXVII p. 339; Chemic. News 1872 Nr. 656 p. 286.

[redacted]

Gehalt des Lösungsmittels an Alkohol Volum-Proc.	Wasser-Alkohol-Gemische bei 0°C.			Wasser-Alkohol-Gemische bei + 14°C.			Wasser-Alkohol-Gemische bei + 40°C.		
	Spec. Gew.	Zuckergehalt in Proc.	100 C.-C. Lösung enthalten in Gr.	Spec. Gew.	Zuckergehalt in Proc.	100 C.-C. Lösung enthalten in Gr.	Spec. Gew.	Zuckergehalt in Proc.	100 C.-C. Lösung enthalten in Gr.
0	1,3248	64.99	85,8	1,3258	65.97	87,5	Konnte nicht bestimmt werden.	75,78	105,2
5	—	—	82,2	—	—	84.2		—	100,7
10	1,2991	61,99	79,4	1,3000	62,46	81.0		70,48	96,7
15	—	—	76,5	—	—	78,1		—	93,1
20	1,2360	58.01	73,4	1,2662	58,20	74.9		67,40	89,7
25	—	—	69,8	—	—	71,5		—	86,6
30	1,2293	52,52	66,0	1,2327	54,06	67,7		62,90	83,3
35	—	—	61.6	—	—	63.3		—	79,4
40	1,1823	46.69	56,7	1.1848	47,54	58,4		58,49	74,9
45	—	—	51.6	—	—	52.9		—	69,6
50	1,1294	39,04	47,7	1,1305	39,95	47,1		51,16	63,6
55	—	—	39,6	—	—	40.7		—	57,1
60	1,0500	29,20	32,9	1,0582	30,01	39.9		41,98	50,0
65	—	—	25,6	—	—	26.6		—	41,3
70	0,9721	16,97	17,8	0,9746	17,50	18,7		28,04	31,4
75	—	—	11,2	—	—	11,7		—	21,4
80	0,8931	6,24	6,4	0,8953	6,46	6,7		12,66	13,1
85	—	—	2,7	—	—	3,2		—	6,6
90	0,8369	0,70	0,7	0,8376	0,93	0,9		2,23	2,3

[redacted]

Temperatur	Zuckergeh. in Proc.	Temperatur	Zuckergeh. in Proc.	Temperatur	Zuckergeh. in Proc.
0° C.	65,0	20	67,0	40	75,8
5°	65,2	25	68,2	45	79,2
10°	65,6	30	69,8	50	82,7
15°	66,1	35	72,4		

L. Brunner[1]) bemerkte zur Zuckerbestimmung mit Fehling'scher Lösung. Wenn man einen Niederschlag von Kupferoxydul, den man bei der Kupferbestimmung mit Fehling'scher Lösung erhält, auf einem gewogenen Filter sammelt, auswäscht und wägt, und dann zur Controle das Kupferoxydul in Oxyd verwandelt und abermals wägt, so erhält man von letzterem immer etwas zu viel im Vergleich mit dem Kupferoxydul. Verf. hat erkannt, dass dies durch Einwirkung der alkalischen Kupferlösung auf die Cellulose des Filtrirpapieres zu erklären ist, indem ein directer Versuch ihn überzeugt hat, dass durch blosses Filtriren und Auswaschen einer solchen Lösung das Filter an Gewicht verliert. Daraus erklärt sich, dass man bei der Gewichtsbestimmung des Kupferoxyduls zu wenig erhält. Es ist daher richtiger, in Fällen, wodurch Dunkelfärbung der Flüssigkeit die Titrirmethode unmöglich ist, die Zuckermenge nicht aus dem Kupferoxydul, sondern aus dem daraus dargestellten Kupferoxyd zu berechnen. T. L. Patterson[2]) unterwarf die Fehling'sche Zuckerbestimmungsmethode ebenfalls einer scharfen Prüfung und gelangte zu dem Resultate, dass die Lösung kein bestimmtes Traubenzucker-Aequivalent hat, welches von ihrem Gehalte an Kupferoxyd abhängig ist, sondern dass ihr Vermögen, Traubenzucker zu zerstören, direct mit der Menge der vorhandenen Alkalien variirt.

O. Kohlrausch[3]) bespricht den Einfluss der schwefelsauren Thonerde und des Bleiessigs auf die Polarisation der Zuckerlösungen.

Seiner Bestimmungsmethode des Traubenzuckers mittelst Glycerin-Kupferoxyd-Natron[4]) fügte J. Löwe[5]) einige weitere Bemerkungen bei.

Auch F. Jean[6]) gab Beiträge zur Bestimmung des Traubenzuckers. In ihrer Arbeit über die Wechselwirkung zwischen den Kupferoxydul- und Silbersalzen haben Millon und Commaille gezeigt, dass das Chlorsilber, in Ammoniak gelöst, mit einer Lösung von Kupferoxydul einen metallischen Niederschlag giebt, dessen Menge proportional dem in der Lösung enthal-

1) L. Brunner, Zeitschrift für analyt. Chemie 1872 p. 32; Chem. Centralbl. 1872 p. 392.
2) T. L Patterson, Chemic. News 1872 XXV Nr. 644 p. 149; Dingl. Journ. CCIV p. 402.
3) O. Kohlrausch, Chem. Centralbl. 1872 p. 444.
4) Jahresbericht 1870 p. 407.
5) J. Löwe, Zeitschrift für analyt. Chemie 1871 p. 452.
6) F. Jean, Compt. rend. LXXIII p. 1397; Monit. scientif. 1872 Nr. 361 p. 75; 363 p. 278; Dingl. Journ. CCIII p. 158; Chem. Centralbl. 1872 p. 9.

tenen Kupferoxydul ist. Um zu erörtern, ob diese Reaction vielleicht zur Bestimmung des Zuckers benutzt werden könnte, führte der Verf. verschiedene Versuche aus, von denen er folgende beschreibt: 1 Dgr. Zucker wurde in Traubenzucker umgewandelt, dann die bekannte Kupferlösung hinzugesetzt und das Ganze gekocht. Der Niederschlag von Kupferoxydul wurde gesammelt, in Salzsäure gelöst, die Lösung stark alkalisch gemacht und dann in eine ammoniakalische Lösung von Silbernitrat gegossen. Man erhielt 0,314 metallisches Silber, bei 3 anderen Versuchen 0,316, 0,315, 0,314. Die Theorie verlangt 0,315. Der Vorgang ist daher quantitativ und 1 Aeq. Traubenzucker entspricht 5 Aeq. metallischem Silber, oder 100 Glykose 300 Silber und 100 Rohrzucker 316 Silber.

Löst man nach Musculus[1]) Traubenzucker in kalter concentrirter Schwefelsäure und setzt dann Alkohol hinzu, so scheidet sich nach und nach ein dextrinähnlicher Körper ab, der alle Eigenschaften des Dextrins besitzt, jedoch durch sein Rotationsvermögen sich von dem Dextrin unterscheidet.

Salleron[2]) construirte ein neues Colorimeter, welches eine sinnreiche Abänderung desjenigen von Houton-Labilliardière ist. Es besteht (Fig. 50) aus einem Kasten *C* in Gestalt einer abgestumpften Pyramide, welcher auf einem stellbaren Fuss befestigt ist. Am hinteren Ende ist der Kasten passend ausgeschnitten, so dass man das Gesicht, ungestört durch äusseres Licht, anlegen kann. An der vorderen Seite ist der Kasten geschlossen durch ein Diaphragma, welches aus zwei geschwärzten Metallplatten besteht, deren jede zwei gleiche verticale Schlitze *f, f* hat; die Schlitze der einen Platte entsprechen genau denen der anderen. Vor den Platten befindet sich ein matter Spiegel *R*, welcher zerstreutes Licht in das Innere des Instrumentes wirft, und welchen man durch ein Scharnier beliebig stellen kann. In dem Raume zwischen den beiden Metallplatten ist ein Glasgefäss *T* mit parallelen Wänden angebracht, welches durch drei gleich dicke gläserne Seitenplatten in zwei genau gleiche Abtheilungen mit genau parallelen Seiten getheilt ist. Oben auf dem Kasten *C* ist an einen Träger *S* eine in Zehntel-Kubikcentimeter getheilte Quetschhahnbürette *B* angeschraubt, und unter derselben an demselben Träger ein Glasrohr befestigt, welches als Rührer dient und bis unten in die Abtheilung *T* reicht. Dieses Glasrohr hat eine Metallfassung und steht dadurch mit einer Gummiröhre *i* in Verbindung. Mittelst dieses

Fig. 50.



1) Musculus, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 648.
2) Salleron, Les Mondes 1872 XXV p. 491; Dingl. Journ. CCIII p. 141; Centralbl. 1872 p. 379.

nstrumentes wird z. B. die Entfärbungskraft einer Knochen-tohle auf folgende Weise bestimmt: Man wägt von derselben, sowie von lem Vergleichsmuster $10^{g.}$ ab, bringt sie in Filter und giesst auf jede Kohle 0kb$^{cm.}$ derselben verdünnten Melasse- oder Caramellösung. 10kb$^{cm.}$ der lurch die Musterkohle entfärbten Lösung kommen dann in die linke Abtheiung von *T*, und eben so viel von der anderen in die rechte. In der Regel vird die erstere die hellere sein. Man lässt nun aus der Bürette einige Tropfen Wasser zu der dunkleren Lösung fliessen und bläst mittelst des Gummiohres etwas Luft ein, um die Flüssigkeit mit dem Wasser zu vermischen, vorauf man dann beobachtet, ob beide Flüssigkeiten gleiche Färbung zeigen. st dies noch nicht der Fall, so fährt man mit dem Zusatze kleiner Mengen Wasser und dem Einblasen von Luft so lange fort, bis Farbengleichheit voranden ist, wo dann der Versuch beendet ist. Man liest nun an der Bürette lie verbrauchten Kubikcentimeter Wasser ab, deren Zahl das umgekehrte Verhältniss der Entfärbungskraft der beiden Kohlen ergiebt. Hat man z. B. 5 kb$^{cm.}$ bis zur Farbengleichheit nöthig gehabt, so ist dieses Verhältniss wie 15 : 10. Für einen neuen Versuch wird die Bürette horizontal gedreht, die Rührvorrichtung und das gläserne Rohr werden heraus genommen, gewaschen ind wieder an Ort und Stelle gebracht. Da schwache Farbenunterschiede bei grünen Farben besser zu erkennen sind, als bei gelben, so schaltet man in blaues Glas vor dem Spiegel *R* ein, und erzielt so eine bemerkenswerthe Genauigkeit. Hier folgen einige mit dem Instrumente erzielte Zahlenresultate.

	Gelöst in 1 Lit.	Bestimmbare Menge
Caramel	2,5 Gr.	0,0012 Gr.
Fuchsin	0,01 „	0,000007 Gr.
Anilinblau	1,01 „	0,000005 „
Cochenille	0,1 „	0,0002 „
Berlinerblau	0.05 „	0,00004 „
Vegetabilisches Grün .	0,2 „	0,00006 „
Gummigutti	0,2 „	0,0006 „
Campecheholz-Extract .	0,2 „	0,00002 „
Indigo	0,2 „	0.00002 „
Orseille	0,2 „	0,00003 „

Die Beobachtung ist sehr leicht, die angewendete Flüssigkeitsschicht stets von gleicher Dicke. Der Preis des Instrumentes ist 75 Franken.

d) Knochenkohle.

C. Wernekinck[1]) in Tula (Russland) veröffentlichte folgende Theorie über die Wirkung der Knochenkohle in der Zuckerfabrikation, welche er dem Verfahren bei der Verwendung und der Wiederbelebung derselben seit vielen Jahren mit Erfolg zu Grunde gelegt hat.

Die festen Körper verdichten durch Molecular-Attraction Gase an ihrer Oberfläche, und eine solche Verdichtung findet auch an den Flächen eines

1) C. Wernekinck, Dingl. Journ. CCIII pag. 60; Polyt. Centralbl. 1872 p. 621; Chem. Centralbl. 1872 p. 120.

porösen Körpers, also auch der Knochenkohle statt. In der That ist es j
auch allbekannt, dass die Knochenkohle das 50fache und noch mehr ihre
Volumens an gasförmigen Körpern aufsaugt. In der Knochenkohle befinde
sich also ohne Zweifel gasförmige Körper in 50- und mehrfach verdichtete
Zustande. Was die Art der in der Knochenkohle verdichteten Gase anbe
trifft, so enthält die dieselbe während des Glühens umgebende Luft natürlic
die gasförmigen Verbrennungsproducte des Kohlenstoffes, also Kohlensäure
resp. Kohlenoxyd, und diese Gase sind es, welche zunächst in den Poren ver
dichtet werden. Beim weiteren Erkalten wird dann atmosphärische Luf
(Stickstoff und Sauerstoff) aufgesogen; es ist einleuchtend, dass dabei, analo
bekannten Erscheinungen (z. B. bei dem Platinschwamm in der Wasserstof
Zündmaschine), eine chemische Verbindung eingeleitet, und das etwa vorhan
dene Kohlenoxydgas in Kohlensäure übergeführt wird. Eine weitere Meng
atmosphärischer Luft wird in unveränderter Zusammensetzung in den Pore
der Kohle verdichtet. Bei längerem Liegen geglühter Knochenkohle an de
Luft findet in deren Poren, gleichwie an den Flächen fester Körper überhaup
ein Austausch der Gase statt, und beispielsweise ist die hygroskopisch
Eigenschaft des Spodiums bekannt, welche darin besteht, dass die Feuchtig
keit der Luft als (condensirtes) Wassergas in den Poren aufgenommen wird
und dass dadurch nicht condensirbare Gase (z. B. Stickstoff), vielleicht auc
ein Theil Kohlensäure ausgetrieben werden. Eine frische, gut geglüht
Knochenkohle enthält also in ihren Poren Kohlensäure, Sauerstoff und Stick
stoff in verdichtetem Zustande, und ohne Zweifel müssen die Wirkungen un
Eigenschaften der Knochenkohle dem Vorhandensein dieser Gase in diesen
Zustande zugeschrieben werden. Eine an der Luft längere Zeit lagernde
Knochenkohle verliert in vieler Beziehung an Wirksamkeit.

Die Wirkungen, um derentwillen wir die Knochenkohle in der Zucker
fabrikation anwenden, sind besonders die Abscheidung von Kalk aus de
Zuckersäften und Entfärbung derselben. Die erstere Wirkung dürfte darau
beruhen, dass die in den Poren der Knochenkohle enthaltene Kohlensäure sic
mit dem Kalk zu unlöslichem kohlensauren Kalk verbindet. Es ist kaun
begreiflich, wie hinsichtlich der Abscheidung des Kalkes jemals andere Hypo
thesen aufgestellt werden konnten; denn wo immer Kalklösungen oder leich
zersetzbare Kalkverbindungen (Kalksaccharate) mit Kohlensäure in Berührun
kommen, da muss eine Zersetzung des Kalksaccharates unter Bildung vo
kohlensaurem Kalk stattfinden. Ohne Frage muss dieser Vorgang also be
der Filtration von kalkhaltigen Zuckersäften durch Knochenkohle eintreter
Was die Entfärbung von Zucker- und anderen Pflanzensäften durch Knochen
kohle anbetrifft, so ist dieselbe einfach als ein Bleichprocess anzusehen, be
welchem die Pflanzenfarbstoffe durch den in den Poren der Knochenkohl
verdichteten Sauerstoff oxydirt, zerstört, resp. abgeschieden werden, und ma
darf annehmen, dass das Bleichen von Gespinnstfasern und das von Pflanzen
säften ganz analog vor sich geht. Setzen wir Gespinnstfasern der Einwirkun
der atmosphärischen Luft oder Sauerstoff entbindender chemischer Agentie
aus, so werden zunächst die Pflanzenfarbstoffe zerstört, also die Fasern ge
bleicht; bei weiterer Einwirkung des Sauerstoffes wird auch die Faser selb

angegriffen und zerstört. Ganz dasselbe findet bei der Filtration der Zuckersäfte über Knochenkohle statt. Jedem Zuckersieder ist die Thatsache bekannt, dass leider zu häufig bei der Filtration und meistens bei unrichtigem Verfahren oder bei Betriebsstörungen Zucker zersetzt wird, und es ist nicht schwer zu beobachten, dass überhaupt immer und unter allen Umständen bei der Filtration Oxydationsproducte des Zuckers gebildet werden, also Zucker zerstört wird. Das Vorkommen von Milchsäure (milchsauren Salzen) in den Zuckerfiltraten ist in vielen Fabriken eine tägliche Erscheinung, und man kann sogar, bei hoher Temperatur, allen Zucker in den Filtern in Ameisensäure verwandeln. Wenn nun das Vorhandensein von verdichtetem Sauerstoff in der porösen Kohle nicht in Frage kommen kann, und wenn wir dessen Einwirkung auf die Zuckersubstanz selbst stets vor Augen haben, so dürfen wir um so weniger daran zweifeln, dass die Einwirkung desselben sich zunächst auf die bekanntlich sehr leicht zerstörbaren Pflanzenfarbstoffe erstreckt, und es ist dann die Entfärbung von Zuckersäften nichts Anderes, als ein Bleichprozess, an welchem allerdings die vorhandene Kohlensäure nicht unwesentlichen Antheil nimmt. Bei der Anwendung der Knochenkohle in der Zuckerfabrikation wird dieselbe in den Filtern, bevor man Zuckersäfte auf dieselben fliessen lässt, meistens durch Wasserdämpfe vorgewärmt, wobei sich ein starker Ammoniakgeruch zeigt. In der Annahme, dass das Ammoniak beim Glühen der Kohle durch die Zersetzung stickstoffhaltiger organischer Substanzen entstanden und also in dem Spodium fertig gebildet vorhanden sei, wird häufig empfohlen, das Dämpfen so lange fortzusetzen, als sich noch ein Ammoniakgeruch bemerkbar macht. Es wird aber wohl Niemand behaupten können, dass es ihm in der Praxis gelungen sei, die Ammoniakquelle durch das Dämpfen gänzlich zu erschöpfen. Die Menge von Ammoniak (welches sich übrigens als kohlensaures Ammoniak nachweisen lässt) ist augenscheinlich viel zu gross, als dass die erwähnte, bezüglich der Entstehung desselben gemachte Annahme auch nur annähernd zutreffen könnte, was besonders einleuchtet, wenn man in Betracht zieht, dass man ja bei der Wiederbelebung der Knochenkohle die organischen Substanzen vor dem Glühen durch Kochen mit Aetzlauge, Gähren, Waschen etc. zu entfernen sucht. Im Widerspruch mit dieser Annahme schliesst man auch häufig, und nicht mit Unrecht, von einem stärkeren Ammoniakgeruch beim Dämpfen auf eine grössere Wirksamkeit der Knochenkohle. Viel einfacher wird die Vorstellung über die Entstehung des Ammoniaks, wenn wir uns erinnern, dass wir durch Aufnahme atmosphärischer Luft in den Poren der Knochenkohle freien Stickstoff haben. Dieser verbindet sich in so inniger Berührung mit den Elementen des Wassers (Wasserdampfes) zu Ammoniak, welches sich in der Kohle wenigstens theilweise mit Kohlensäure sättigt und von dem abgehenden Dampfe entführt wird.

Aus der im Vorstehenden dargelegten Theorie ergeben sich für die Praxis Fingerzeige von oft nicht geringem Werthe. Um nur ein Beispiel anzuführen, ist es beim Raffineriebetriebe in vielen Fällen nicht gut, die Kohle behufs der Wiederbelebung vor dem Glühen einer Gährung zu unterwerfen, wogegen es sehr zweckmässig ist, die geglühte Kohle so rasch als möglich

durch Ausbreiten in dünnen Schichten auf kalten Flächen erkalten zu lassen. An der Hand dieser Theorie ist es ferner nicht schwer, den Grund von Betriebsstörungen, welche bei der Filtration leider häufig vorkommen, zu erkennen, und zu beseitigen. Auch hierfür ein Beispiel: Wenn eine ammoniakhaltige Zuckerflüssigkeit im kupfernen Vacuum-Apparat verkocht wird, so können unter besonderen Bedingungen daraus graue, schmutzige Färbungen resultiren, indem sich salpetrigsaures Kupferammoniak bildet, welches mit etwa im Zucker vorhandenen Extractivstoffen eine Kupfertinte von intensiver Färbung giebt. Solche Färbungen kann man vermeiden, wenn man die Bildung von Ammoniak dadurch verhindert, dass die Kohle vor der Filtration nicht gedämpft wird, und nur mässig warme, nicht heisse Klärsel filtrirt werden. Es scheint nicht fern zu liegen, eine Verfahrungsweise zu finden, durch welche die Anwendung der Knochenkohle in der Zuckerfabrikation ersetzt werden könnte. Für die Abscheidung von Kalk ist schon seit Jahren Kohlensäure in gasförmiger Gestalt eingeführt, und es sind verschiedene andere Säuren, welche mit Kalk unlösliche Verbindungen eingehen, dafür in Vorschlag gebracht worden, als Phosphorsäure, Fettsäure,[1]) Oxalsäure, Fluorsäure etc. Wahrscheinlich dürfte es bald gelingen, durch diese oder andere ähnliche Mittel eine vollständige Abscheidung des Kalkes zu bewirken. Hinsichtlich der Entfärbung der Zuckersäfte muss man alle Aufmerksamkeit auf die Einführung von modificirtem Sauerstoff (Ozon), resp. ozonisirter atmosphärischer Luft, richten. Die Schwierigkeiten, welche sich hierbei darbieten, sind nicht zu verkennen; indess erscheint die Erreichung eines solchen Zieles für die Zuckerfabrikation von sehr grosser Wichtigkeit und dürfte sehr wohl möglich sein, wenn sich tüchtige Kräfte der Ausführung widmen. Wie vor Kurzem aus England berichtet wurde, hat man bereits Zuckerflüssigkeit durch Anwendung der Contactelektricität entfärbt. Zum Schluss giebt der Verf. an, dass mittelst Hindurchleitens von Dampf durch geglühte Knochenkohle sehr billig Ammoniak und dessen Salze gewonnen werden können.

E. Wernekinck hat, wie aus Vorstehendem folgt, hinsichtlich der Wirkung der Knochenkohle in der Zuckerfabrikation die Hypothese aufgestellt, dass die in den Poren der Kohle verdichteten Gase, Kohlensäure und Sauerstoff, es seien, welchen beziehungsweise die Fähigkeit zu entkalken und zu entfärben zukomme. C. Scheibler[2]) bemerkt nun, diese Hypothese sei weder neu, noch richtig. Die Hypothese, dass der Kalk durch in den Poren der Kohle verdichtete Kohlensäure gefällt werde, sei sehr alt und bereits vor 15 Jahren eine den Technikern bekannte und geläufige Annahme gewesen, wie daraus hervorgehe, dass Hodek schon im Jahrg. 1857 diese Hypothese erwähnt und widerlegt habe. Diese Hypothese ist nach Scheibler auch nicht richtig. Es ist bekannt, dass man durch regelrecht geschiedene Rübensäfte, welche stark alkalisch reagiren und Kalk enthalten, beliebig lange

---

1) Jahresbericht 1859, p. 343.

2) C. Scheibler, Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie im Zollverein 1872 p. 101; Dingl. Journ. CCIV p. 236; Polyt. Centralbl. 1872 p. 891; Chem. Centralbl. 1872 p. 407.

ohlensäure im Ueberschuss hindurch leiten kann, ohne diesen Kalk nachher urch Kochen ausfällen zu können. Weshalb soll nun die in den Poren der nochenkohle vorhandene Kohlensäure diese Ausfällung bewirken, wenn man e Flächenattraction der Poren nicht als das hierbei massgebende Moment nsieht? Es ist ferner bekannt, dass eine Auflösung reinsten Kalkhydrates völlig reiner Zuckerlösung eine Flüssigkeit liefert, der man durch beliebig arkes Hindurchleiten von Kohlensäure im Ueberschuss und anhaltendes ochen nicht allen Kalk entziehen kann. Das Filtrat einer so behandelten lüssigkeit enthält den Kalk gewiss nur in der Form von kohlensaurer Kalk-de in Lösung, da organische und andere Säuren nicht vorhanden sind; es tzt diese kohlensaure Kalkerde allmälig ab, wenn die Flüssigkeit concentrirt ird. Knochenkohle entkalkt eine solche Lösung sofort, aber wie soll hierbei ie Anhäufung von Kohlensäure in den Poren wirken, da der aufzunehmende alk ja ohnehin schon als kohlensaurer vorhanden ist. Es könnte hierbei och nur ein saurer kohlensaurer Kalk entstehen, der aber löslich ist. Es heint überhaupt noch sehr des Beweises bedürftig zu sein, ob in regelrecht turirten Zuckersäften der Kalk als Aetzkalk anzunehmen ist und nicht viel-ehr als gelöster kohlensaurer Kalk. Die geschiedenen Rübensäfte enthalten eie Alkalien, welche bei der Saturation in kohlensaure übergehen, und eine ichtzersetzung der Kalksalze durch diese ist eigentlich undenkbar; aber der urch Wechselzersetzung entstehende kohlensaure Kalk bleibt hierbei in der uckerflüssigkeit gelöst. Nach den von Jacobsthal[1]) ausgeführten Ver-ichen besitzen 5- und 10procentige Zuckerlösungen ein höheres Lösungs-ermögen für den kohlensauren (wie auch für den oxalsauren) Kalk, als das Vasser oder die concentrirteren Zuckerlösungen. Daher erklären sich die iederschläge, welche sich aus den Säften beim Eindampfen abscheiden und uf den Kohlefiltern ablagern. Wollte man annehmen, der Kalk sei als etzkalk in dem Safte gelöst, so könnte ein solcher Niederschlag, welcher ohlensauren Kalk enthält, sich nicht bilden; denn in den geschlossenen Ver-ampfapparaten tritt keine Kohlensäure zu dem Safte. Bei allen Zucker-üssigkeiten nun, welche kohlensauren Kalk in gelöstem Zustande enthalten, ann die Hypothese Wernekinck's offenbar nicht in Anwendung kommen. ie weitere Hypothese desselben, wonach das Entfärbungsvermögen der nochenkohle „einfach als ein Bleichprozess zu betrachten ist", bedingt urch den in den Poren der Knochenkohle verdichteten Sauerstoff, welcher ie Pflanzenfarbstoffe oxydiren und zerstören soll, wird schon durch die hatsache, dass die aus Zuckerlösungen von der Kohle absorbirten Farbstoffe meist Caramelfarbstoffe, welche gewiss zu den leicht oxydirbaren zählen) erselben mit Leichtigkeit als gefärbte, also ungebleichte Körper durch Aetz-atronlauge wieder entzogen werden können, widerlegt.

Den beiden Hypothesen Wernekinck's stellt Scheibler überdies och folgende, von ihm angestellte Versuche entgegen. Von einer sehr guten, ereinigten, gleichartigen Kohle wurden je zwei gleiche Gewichtsmengen von 5 Gr. abgewogen, und die eine Quantität in einem davon erfüllten bedeckten

1) Zeitschrift des Vereins für Rübenzucker-Industrie 1868 p. 663.

Eisentiegelchen ausgeglüht, erkalten gelassen und an der Luft ausgebreitet, die andere Quantität dagegen in einem gläsernen Verbrennungsrohre in einem Strome reinen Wasserstoffgases ausgeglüht und in diesem Gase völlig erkalten gelassen. Je zwei solche Proben wurden dann parallel

a) in je 100 Kbcm. einer Zuckerkalklösung so eingeschüttet, dass die letztere bis dahin sorgfältig in der Wasserstoff-Atmosphäre erhalten wurde,

b) in je 100 Kbcm. einer verdünnten Melasselösung eben so eingebracht.

Die Zuckerkalklösung enthielt in 100 Kbcm. 2,52 Gr. Aetzkalk. Die Melasselösung war durch Verdünnen von 26 Gr. einer gewöhnlichen Melasse auf 100 Kbcm. erhalten, Die Versuchsflüssigkeiten waren in Kölbchen einpipettirt, welche nach dem Einschütten der betreffenden Kohleproben davon nahezu angefüllt waren und dann verstöpselt wurden. Nach öfterem Durchschütteln des Inhaltes dieser Kölbchen während gleicher Zeitdauer (16 Stunden) wurden die Lösungen filtrirt und untersucht.

ad a) 100 Kbcm. der Zuckerkalklösung, welche mit der im Eisentiegel geglühten Knochenkohle in Berührung gewesen war, enthielten zufolge der Titrirung einer Probe mit Schwefelsäure nur noch 1,92 Gr. Aetzkalk; die Kohle hatte also von obigen 2,52 Gr. 0,60 Gr. Aetzkalk absorbirt. Das Filtrat, welches mit im Wasserstoffstrome geglühter und erkalteter Kohle in Contact gewesen war, enthielt dagegen in 100 Kbcm. noch 1,86 Gr. Aetzkalk; es waren mithin 0,66 Gr. absorbirt worden. Es hatte also die in Wasserstoff geglühte Kohle sogar etwas mehr Kalk absorbirt, als die Kohle,

[redacted]

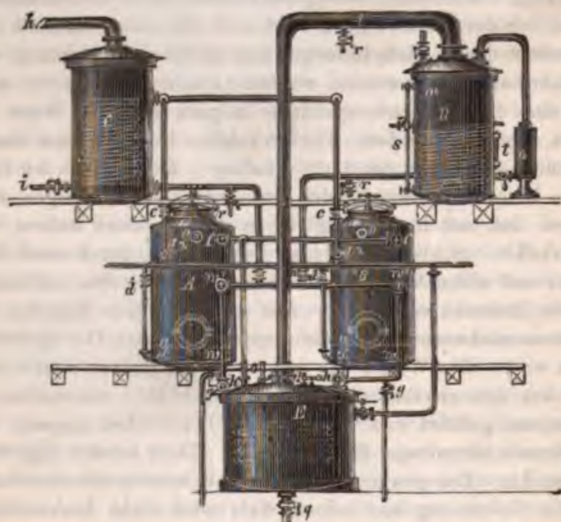
dem von Barral abgestatteten Bericht verarbeiten Dunot & Bougleux mit 80 bis 125 Arbeitern und 2 Dampfmaschinen von zusammen 35 Pferdekräften jährlich 7 bis 8 Mill. Klgrm. Knochen, also täglich für ca. 3000 Frcs. Die Knochen werden zuerst sortirt, namentlich auch von Eisenstücken und Steinen befreit, dann zwischen cannellirten Walzen zerkleinert und mit Wasser unter Anwendung von Dampf ausgekocht. Das hierbei gewonnene Fett wird, umgeschmolzen und am Licht gebleicht, zu 90 bis 96 Frcs. pro 100 Kilo (ca. 12 bis 13 Thlr. pro Ctr.) verkauft. Die ausgekochten Knochen werden in Haufen von 2 bis 4 Meter Höhe aufgeschichtet, wobei sie unter Erwärmung auf 60 bis 70°C. eine Art Gährung erleiden, und darauf gesiebt; die durch das Sieb durchgehenden Theile werden als Knochenmehl verwerthet und durch Mahlen und Beuteln auf verschiedene Feinheitsnummern gebracht. Es werden jetzt jährlich in der genannten Fabrik 1 bis $1^1/_2$ Mill. Klgrm. Knochenmehl fabricirt, das zu 17 Frcs. pro 100 Kilo (2 Thlr. 8 Sgr. pro Ctr.) als Düngemittel verkauft wird; dasselbe enthält durchschnittlich 4 Proc. Stickstoff und 40 Proc. phosphorsauren Kalk. Die Knochen enthalten im Allgemeinen nach dem Entfetten $5^1/_2$ Proc. Stickstoff: die feinen Theile sind aber stets ärmer an stickstoffhaltigen Bestandtheilen. Das Verkohlen der Knochen erfolgt noch immer für $^2/_3$ der Production in übereinanderstehenden Thontöpfen, nur der kleinere Theil wird nach der neuen Methode verarbeitet. Dieselbe besteht darin, dass Retorten von gleicher Einrichtung wie bei der Leuchtgasfabrikation angewendet werden (was durchaus nicht neu ist; die Red.) und dass die Destillationsproducte in ganz ähnlicher Weise wie in den Gasfabriken abgekühlt werden. Die verkohlten Knochen lässt man in Blechcylindern unter Abschluss der Luft erkalten. Die aus den 10 in Gebrauch befindlichen Retorten entweichenden Gase und Dämpfe steigen in 10 verticalen Röhren auf und in 10 dergleichen nieder; diese Röhren werden von aussen abgekühlt. Schliesslich gehen die Gase etc. durch einen Behälter, in welchem sie auf einen Wasserregen treffen, und werden schliesslich in der Feuerung der Retorten verbrannt. Aus ca. 4000 Kilo Knochen erhält man 1 Kbm. Ammoniakwasser, das ein empyreumatisches Oel enthält, welches abdecantirt wird. Die Wässer aus den verticalen Röhren sind 8 bis 12° Bé. stark, die aus dem erwähnten Behälter 7 bis 8° Bé.; sie werden zusammen in eine Cisterne geführt und in einen Mallet'schen Apparat zur Gewinnung von Ammoniak mittelst Kalk gepumpt. Dazu werden täglich 2 Hectol. Kalk verbraucht. Das gewonnene Ammoniak wird in unreine Schwefelsäure geleitet; die Gewinnung von reinem Salz wird nicht beabsichtigt, da die ganze Production für landwirthschaftliche Zwecke Absatz findet. Aus 100 Kilo Knochen werden 7 bis 8 Kilo schwefelsaures Ammoniak gewonnen, also entsprechend nur etwa den dritten Theil des in den Knochen enthaltenen Stickstoffes. Die jährliche Production an schwefelsaurem Ammoniak beträgt 1600 Ctr. Die in den Retorten dargestellte Knochenkohle ist theurer als die in Töpfen dargestellte, weil der Brennmaterialverbrauch im erstern Fall höher ist; sie ist aber von ausgezeichneter Qualität. Die gesammte Production an Knochenkohle in der Fabrik zu Aubervilliers beträgt jährlich 3 Mill. Klgrm.

P. J. Charrier[1]) beschreibt einen Knochenbrennofen, hinsichtlich dessen auf die Abhandlung verwiesen sei.[2])

H. Eisfeldt und C. Thumb[3]) beschreiben die Wiederbelebung der Knochenkohle in den Zuckerfabriken mittelst Ammoniak in einem besonderen Apparate, durch welchen das übliche Glühen der Knochenkohle beseitigt wird. Die Anwendung des Ammoniaks zur Wiederbelebung der Knochenkohle ist zuerst vor zwei Jahren von einem der Vorgenannten, in die Rübenzuckerfabriken eingeführt worden, und zwar wurde bisher ausschliesslich das bei dem Verdampfen des Rübensaftes in den Verdampfapparaten mit *double* oder *triple effet* gewonnene ammoniakalische Destillat des Rübensaftes, das sogenannte Brüden- oder Brühewasser, verwendet. Die Benutzung des Ammoniaks blieb somit auf die Zuckerfabriken beschränkt, welche Rüben verarbeiteten und die Verdampfung in den erwähnten Apparaten bewerkstelligten.

Der durch die folgende Beschreibung und die zugehörigen Zeichnungen (Fig. 51 und 52) erläuterte Apparat (welcher den oben Genannten am 17. April

Fig. 51



1) P. J. Charrier, Génie industriel 1871 XL p. 305; Polyt. Centralbl. 1872 p. 868; Deutsche Industriez. 1872 p. 73.

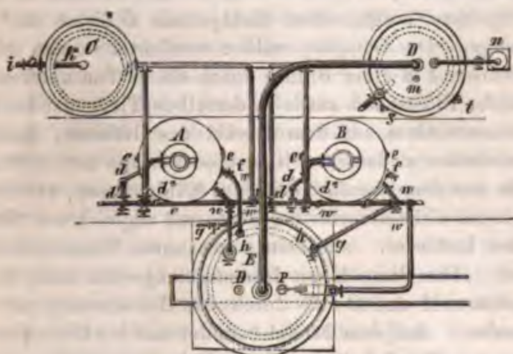
2) Wie die Herausgeber (Gebr. Armengaud in Paris) des *Génie industriel* erklären, machen es die Zeitverhältnisse ihnen unmöglich, ihre (in Deutschland überaus geschätzte) Zeitschrift weiter erscheinen zu lassen. Sie ist daher zu unserem lebhaften Bedauern, nach zwanzigjährigem Bestehen eingegangen. D. Red.

3) H. Eisfeld und C. Thumb, Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1871 *291; Polyt.* Centralbl. 1872 p. 325; Chem. Centralbl. 1872 p. 235.

1870 in Bayern patentirt wurde) ermöglicht nun die allgemeine Anwendung des Ammoniaks unter bedeutenden Vortheilen im Vergleiche mit der bestehenden Wiederbelebungs-Methode. Er gestattet die Anwendung concentrirter Ammoniakflüssigkeit, ohne einen anderen Verlust als den, welcher durch Undichtheiten in den Zusammenfügungen des Apparates herbeigeführt wird. Und gerade der Umstand, das Ammoniak im concentrirten Zustande anwenden zu können, hat den Verf. eine so vollkommene Reinigung der Knochenkohle möglich gemacht, dass das Glühen unterbleiben konnte, und sie dennoch einen besseren Effect der Knochenkohle in der nachfolgenden Filtration erzielten, als er bei der bestehenden Wiederbelebungs-Methode erreicht wird.

Der Apparat besteht aus fünf Gefässen von den aus den Abbildungen ersichtlichen Dimensionen; doch können diese nach Bedarf grösser oder kleiner gewählt, sowie die Anzahl der Gefässe vermehrt werden. Die zwei runden Kochgefässe *A* und *B* sind ganz gleich eingerichtet. Im Innern derselben

Fig. 52.



befindet sich ein doppelter Blechboden *a* mit Löchern. Im Umkreise von 4 Zoll um das Centrum sind die Blechböden nicht gelocht, und dieser Theil ist unter dem unteren Blechboden mit einem Kreise von 2zölligem Winkeleisen eingefasst, so dass dadurch eine Kapsel, ähnlich einem Schachteldeckel, entsteht. Diese Kapsel ist bestimmt, den dort eintretenden Dampf in centrifugaler Richtung gleichmässig zu vertheilen. Damit die Blechböden leicht durch das Mannloch hinein zu legen und heraus zu nehmen sind, bestehen sie aus drei oder vier Theilen; sie ruhen auf einem 8 Zoll von der Unterkante des Gefässes angebrachten Rande von Winkeleisen und müssen immer so eingelegt werden, dass das Loch des oberen auf das des unteren passt; kleine Stifte in dem Rande und entsprechende Löcher in dem Blechboden sichern das richtige Einlegen. Zwischen beiden Blechböden breitet man ein Sieb von verzinntem Eisendraht aus, welches 225 Maschen auf den Quadratzoll enthält. Es verhindert, dass Knochenkohle in den unteren Raum fallen kann,

und gewährt dem Dampf und dem Wasser den Durchgang. Unter dem doppelten Blechboden befinden sich zwei Rohre von Eisen, das eine, *d*, zu Dampf, nach oben unter die Kapsel gebogen, das andere, *w*, zum Eintritt und Ablauf des Wassers, nach unten gebogen. Dicht über dem Blechboden ist ein Mannloch zum Entleeren des Gefässes; das Mannloch oben auf dem Deckel dient dagegen zum Füllen. An der Seite des oberen Mannloches befindet sich das Brüdenventil *c* zum Durchlassen des Dampfes bei verschlossenem Mannloche. Ausserdem sind mit dem Gefässe durch entsprechende Rohrleitungen verbunden das Ueberlaufventil *f* und die Ventile w^1, w^2, w^2 zum Durchlassen der zuzuführenden Flüssigkeiten. Vermittelst der Hähne *g* und der Ventile *h* kann die in dem Gefässe befindliche Flüssigkeit ins Freie oder in das Gefäss *E* abgelassen werden. *e*, *e* sind kleine Schaufensterchen zur Beobachtung des Innern, d^1 und d^2 Dampfventile zum Durchlassen des Dampfes in den unteren oder oberen Raum des Gefässes. Das Gefäss *C* ist ein Kochgefäss, in welchem die Schlange von dem zugeführten kalten Wasser umspült wird; dasselbe tritt durch den Hahn *i* ein und fliesst bei *k* wieder ab. Die Schlange steht einerseits in Verbindung mit dem Brüdenventil *c*, andererseits mit den Ventilen w^2, resp. w^1 des Kochgefässes. In dem an der anderen Seite der Kochgefässe aufgestellten Kühlgefässe *D* fliesst das Kühlwasser durch die Schlange. Die Dämpfe, welche verdichtet werden sollen, treten durch das Brüdenrohr *l* in einer Brause durch die in dem unteren Theile des Gefässes befindliche Flüssigkeit aus. In derselben Tiefe mündet ein anderes Rohr *m* mit Hahnverschluss auf dem Deckel des Gefässes, dazu bestimmt, reines Wasser eintreten zu lassen. *n* ist eine Vorlage mit in Wasser untertauchendem Rohr aus dem oberen Theile des Kühlgefässes; es dient zur Aufnahme der in diesem nicht absorbirtem Gase und zugleich zur Sicherheit bei etwa eintretender Luftleere. *s* ist ein sogenanntes Wasserstandsrohr und *t* ein Thermometer. Die Blase *E* mit Dampfschlange ist durch die Ventile *h* mit den Kochgefässen *A* und *B* und durch das Brüdenrohr *l* mit dem Kühlgefässe *D* verbunden. Auf dem Deckel befindet sich ein Hahn mit Trichter *o* zum Hineinfüllen von Flüssigkeiten und ein Sicherheitsventil *p*, welches sich nach Innen öffnen kann. *q* ist das Ablassventil am Boden des Gefässes. Die Blase dient sowohl zur Wiedergewinnung des Ammoniaks aus den gebrauchten Flüssigkeiten, als zur Darstellung von Aetzammoniak aus Ammoniaksalzen. *r*, *r*, *r* sind Probirhähne an den betreffenden Rohrleitungen.

Die Knochenkohle, welche behufs der Wiederbelebung die übliche Gährung oder Kochen mit Soda, resp. Aetznatron-Lösung, und die Wäsche passirt hat, wird durch das obere Mannloch in eines der Kochgefässe *A* oder *B* gebracht; sämmtliche Ventile oder Hähne, mit Ausnahme des Hahnes *g*, sind verschlossen. Die Füllung geschieht bis einige Zoll unter *f*. Darnach wird das obere Mannloch geschlossen, und die Knochenkohle durch Oeffnen des Ventils d^2 von oben nach unten abgedämpft, damit das anhängende Waschwasser möglichst entfernt werde. Sobald dies geschehen ist, verschliesst man das Ventil d^2 und darnach den Hahn *g* und lässt aus dem Kochgefässe *D* von einer darin vorräthig gehaltenen zweiprocentigen Ammoniakflüssigkeit durch Oeffnen der Ventile w^3 und w^1 so viel in das Kochgefäss, dass die Knochen-

hle damit bedeckt ist, was man durch das Schaufenster *e* beobachtet. Dann rschliesst man das Ventil w^3, öffnet das Brüdenventil *c* und beginnt das chen durch Oeffnen des Dampfventiles d^1. Die sich entwickelnden Dämpfe rden in der Schlange des Kochgefässes *C* niedergeschlagen und treten als moniakalisches Wasser durch die Ventile w^2 und w^1 unter den Doppelboden s Kochgefässes zurück. Da sich der zum Kochen dienende Dampf mit rdichtet, so wächst allmälig die Flüssigkeit in dem Kochgefässe; sobald sie er das Schaufensterchen *e* hinaus tritt, lässt man etwas durch das Ueber-ufsventil *f* in die Blase *E* abfliessen. Das jetzt beschriebene Kochen setzt n eine Stunde lang fort; dann lässt man die Flüssigkeit durch das Ventil in die Blase *E* ab und wendet von Neuem eine zweiprocentige Ammoniak-ssigkeit an. Während die Knochenkohle mit dieser wieder eine Stunde ng gekocht wird, treibt man das Ammoniak der in der Blase *E* befindlichen üssigkeit, indem man das Kühlgefäss *D* in Anwendung bringt, ab. Zur rsetzung des gebundenen Ammoniaks setzt man durch den Trichter *o* Kalk-lch aus einigen Pfunden Aetzkalk zu.

Um das verbrauchte Ammoniak zu ersetzen, ist es nöthig, auch etwas hwefelsaures Ammoniak oder Chlorammonium und Aetzkalk in dem Ver-ltniss von 4 zu 5 in die Blase zuzusetzen. Die Menge dieser Zusätze chtet sich nach dem Verbrauche von Ammoniak; man producirt zweckmässig ne concentrirtere Ammoniakflüssigkeit und bringt sie durch Verdünnung in m Kühlgefäss *D* wieder auf 2 Proc. Gehalt. Durch den Probirhahn des ohres *l* kann man beobachten, ob alles Ammoniak aus der Blase *E* abgetrieben , und durch den Probirhahn *r* an dem Rohre zwischen dem Gefässe *D* und m Ventile w^3 entnimmt man etwas Flüssigkeit und prüft sie durch Titriren it Schwefelsäure auf ihren Ammoniakgehalt. Das Kochen der Knochen-ohle und die Wiedergewinnung des Ammoniaks wiederholt man so oft, als thig ist, um die Knochenkohle vollständig zu reinigen, also bis die Ammoniak-issigkeit keine organischen Substanzen mehr auflöst. Man findet dies leicht rch Verdampfen eines kleinen Theiles der Flüssigkeit in einem Porzellan-hälchen bis fast zur Trockne und Zusatz einiger Tropfen Aetznatronlauge, lche eine Bräunung bewirkt, falls noch organische Substanzen vorhanden nd. Ein dreimaliges Behandeln der Knochenkohle mit Ammoniakflüssigkeit bei den Versuchen der Verf. im Grossen genügend gewesen, um die nochenkohle vollkommen zu reinigen. Schliesslich erfolgt ein nochmaliges bdämpfen der Knochenkohle durch Oeffnen des Ventiles d^2, nachdem alle deren Ventile ausser *h* geschlossen sind. Das Gefäss wird dann entleert, d die Knochenkohle nochmals einer Wäsche mit destillirtem Wasser, welches allen Etablissements, in welchen Knochenkohle gebraucht wird, als so-nanntes Condenswasser genügend vorhanden ist, unterworfen, wonach sie ieder zum Gebrauche gelangt. Der Zeitersparniss wegen halten die Verf. e Aufstellung eines zweiten Kochgefässes, welches während des Gebrauches s anderen entleert und gefüllt werden kann, für empfehlenswerth.

So ist der Betrieb des Apparates in Zuckerraffinerien und Rohzucker-briken; doch findet mit Vortheil in denjenigen der letzteren, welche Ver-mpfungsapparate besitzen, *vorher* ein einstündiges Kochen unter continuir-

lichem Zulauf und Ablauf des Brüdenwassers als Vorarbeit statt, zu welchem Zwecke ein drittes Kochgefäss hinzugefügt wird, um in ununterbrochener Arbeit bleiben zu können.

Die bei ihrer Methode in Frage kommenden chemischen Processe erklären die Verf. sich folgendermaassen: Der von der Knochenkohle aufgenommene Kalk ist theils als schwefelsaurer Kalk, theils an organische Säuren, welche namentlich durch die Gährung entstanden sind, gebunden vorhanden. Der schwefelsaure Kalk wird durch das Ammoniak in schwefelsaures Ammoniak und Aetzkalk zersetzt (?) und so zerlegt eliminirt. (Der Gypsgehalt einer Knochenkohle ging nach dreimaligem Behandeln mit Ammoniakwasser von 0,24 auf 0,12 herunter.) Analog dieser Zersetzung findet die der Kalkverbindungen mit organischen Säuren statt. Doch ist es sehr wahrscheinlich, dass auch die grosse Neigung des Ammoniaks, Doppelverbindungen zu bilden, mitwirkt, zu welchem Schlusse der Umstand berechtigt, dass, nach comparativen Versuchen mit Aetznatron und Ammoniak, mit letzterem eine bedeutende Kalkabnahme in der Knochenkohle stattgefunden hat, während sie mit Aetznatron sehr unbedeutend war. In der That hat die Anwendung des Ammoniaks eine bedeutende Ersparniss an Salzsäure, häufig gänzliche Beseitigung derselben zur Folge gehabt. Die Verfasser sind im Stande gewesen, vier Monate hindurch, in welchen die Knochenkohle allwöchentlich wieder gebraucht wurde, dieselbe, ohne Salzsäure anzuwenden, im Kalkgehalt constant zu erhalten. Die Aschenbestandtheile des zur Reinigung der Knochenkohle gebrauchten Ammoniakwassers sind schwefelsaurer Kalk und Aetzkalk in wechselndem Verhältnisse, je nachdem die Knochenkohle im Gehalt derselben differirt. Von Phosphorsäure finden sich nur Spuren. Eine concentrirtere Ammoniakflüssigkeit wirkt hier weit energischer, als eine schwächere. Beispielsweise enthielten 1000 Gramm der gebrauchten Ammoniakflüssigkeit von 2 Proc. 0,742 Gramm anorganische Stoffe, während 1000 Gramm von $^3/_4$ Proc. nur 0,186 derselben enthielten. Die organischen Substanzen werden theils in der erwähnten Form, in Verbindung mit dem Kalk, theils durch directe Lösung in der Ammoniakflüssigkeit entfernt. Grössere Concentration der Ammoniakflüssigkeit ist auch hier wichtig. Eine zweiprocentige gebrauchte Ammoniakflüssigkeit enthielt in 1000 Gramm 0,774 Gramm organische Substanzen, während eine solche von $^3/_4$ Proc. nur 0,294 Gramm enthielt.

Die Vorzüge ihrer Methode vor der üblichen fassen die Verfasser also zusammen: 1) Ersparung des grössten Theiles der bisher verbrauchten Salzsäure und eventuell, bei Anwendung der Gährung, völlige Ersparung der Soda gegen einen geringen Verbrauch von Ammoniak. 2) Ersparung in der Abnutzung der Knochenkohle selbst, indem diese durch Ammoniak nicht angegriffen wird. Nach vorliegenden Resultaten beträgt die Abnutzung 50 bis 60 Proc. weniger. 3) Beseitigung des Glühens und der Nachtheile desselben, als da sind: a) die Reduction des schwefelsauren Kalkes zu Schwefelcalcium, welches mit in die Zuckersäfte übergeht und bei Berührung mit Metallen dunkel färbende Schwefelmetalle bildet; b) die allmälige Verbrennung des wirksamsten Bestandtheiles der Knochenkohle, des Kohlenstoffs, wodurch eine öftere Erneuerung des ganzen Bestandes an Knochenkohle nöthig

wird. 4) Ersparung des für das Glühen aufgewendeten Feuerungsmaterials und der Löhne dafür. Die Gesammtkosten der beschriebenen Methode betragen beispielsweise incl. Knochenkohleverlust pro Centner Knochenkohle 2,05 Sgr., während die der üblichen Methode sich auf 3,63 Sgr. belaufen. Schliesslich erwähnen die Verfasser noch die Ermöglichung, die Knochenkohle bedeutend besser zu reinigen, als es bisher geschehen konnte, was eine bei Weitem bessere Filtration der Zuckersäfte zur Folge hat.

Ueber die Entkalkung der Knochenkohle mit Holzessigsäure hat Fr. Knapp[1]) (in Braunschweig) Versuche angestellt, über die er in der Versammlung der Braunschweiger Zuckerfabrikanten berichtete. Er liess Salzsäure und Essigsäure, beide chemisch rein und auf die Stärke von 2 Proc. verdünnt, auf die drei Categorien von Kohle, ganz erschöpfte, halb erschöpfte und ganz frische, die in allen Fällen ähnlich wie gröberes Schiesspulver gekörnt war, je 3 Tage lang in der Kälte einwirken. Nach Bestimmung der durch die Wiederbelebung zu entfernenden Quantität Kalk wurde die Menge der zuzusetzenden Säure so berechnet, dass die Säure und der Kalk sich gerade hätten zu Chlorcalcium, bez. zu essigsaurem Kalk neutralisiren müssen. Die Salzsäure griff dabei, die gewünschte Wirkung überschreitend, die Kohle allzu energisch an. Sie löste nicht nur auf der Oberfläche der Kohle abgelagerten Kalk, sondern nahm auch phosphorsauren Kalk, sowie etwas schwefelsauren Kalk auf. Sie enthielt nach der Digestion stets den grössern Theil des aus den Zuckersäften stammenden Kalkes, ferner $^1/_3$ bis $^1/_4$ der gelösten Kalkverbindungen an phosphorsaurem Kalk. Die Essigsäure zeigte im Gegentheil eine Neigung, hinter dem Ziele zurückzubleiben; sie nahm nicht nur keinen phosphorsauren Kalk, sondern nicht einmal die ganze Menge des durch Wiederbelebung zu entfernenden Kalkes auf. Von 100 Thln., die hätten beseitigt werden müssen, gingen bei der erschöpften Kohle nur etwas über 71, bei der halb erschöpften 69 in Lösung. Bei diesen Kohlen enthielt die Säure nach der Digestion keine oder nur kaum nachweisbare Spuren von Phosphorsäure, bei ungebrauchter frischer Kohle dagegen bestimmbare Mengen. Auch bei Anwendung von concentrirter Säure, die $2^1/_2$ Mal mehr reine Essigsäure enthielt, aber ebenfalls in äquivalenten Mengen zum Kalk zugemessen, zeigte sich kein Unterschied. Die Ursache dieses mangelhaften Angriffes der Essigsäure macht sich auch sonst geltend; die letztere sättigt sich, mit kohlensaurem Kalk zusammengebracht, immer nur unvollkommen, wie dies auch noch durch Versuche von ganz reinem kohlensaurem Kalk constatirt wurde. Bei letzteren löste die schwächere Säure in 3 Tagen von 100 Thln. Kalk, die sie hätte binden sollen, nicht ganz 63, in einem zweiten Versuch 62 Thle., die concentrirte Essigsäure allerdings viel mehr, nämlich zwischen 95 und 98 Thle.

Scheibler bemerkte hierzu, dass in der pommerschen Provinzial-Zuckersiederei zu Stettin die Essigsäure zur Entkalkung thatsächlich 5 bis 6 Jahre angewendet und im grossen Ganzen dasselbe Resultat beobachtet

1) Fr. Knapp, Dingl. Journ. CCIV p. 422; Polyt. Centralbl. 1872 p. 890; Chem. Centralbl. 1872 p. 393; Deutsche Industriez. 1872 p. 205.

worden sei, wie von Knapp angegeben. Scheibler empfahl dort, di Verwendung aufzugeben, was auch geschah, erklärte aber jetzt, dass er and geurtheilt hätte, wenn der damalige Preis der Essigsäure ein niedrigerer g wesen wäre, denn der Eingriff der Essigsäure auf die Knochenkohle sei ausserordentlich milderer als der der Salzsäure und das sei ein bedeuten Moment. Die Abgänge an Waschkohle seien bei der Essigsäure erhebl kleiner, der Angriff auf den phosphorsauren Kalk der Kohle sei verschwind klein dem der Salzsäure gegenüber. Wenn das Kalklösungs-Aequivalent d Essigsäure nicht erheblich theurer wäre, als das der Salzsäure, so wü Scheibler das Verfahren für den grossen Betrieb wieder anempfeh Wie sich die Essigsäure für die Rohzuckerfabriken bewähren werde, wi er nicht; für die Raffinerien, die allerdings mit kleinen Kalkmengen zu th haben, sei sie ausgezeichnet. Ein Bedenken gegen die Anwendung der Ess säure sei noch, dass sie unfähig ist, phosphorsaures Eisen zu lösen. In d Praxis hat man aber immer mit eisenhaltigen Säften zu thun und zwar b sonders im Anfang des Betriebes, wo die Apparate, die im Sommer gestand haben, rostig geworden sind. Eisenoxyd ist in den Zuckerkalklösungen g erheblich löslich und dieses Eisenoxyd lagert sich bei der Filtration in d Poren der Knochenkohle ab. Man findet in der Praxis niemals Kohle, d frei von Eisen ist; in den Kohlen der Colonialzucker-Raffinerien findet m sogar mehrere Procente. Wenn heute jemand die Essigsäure-Entkalk einführe, so werde das gewiss eine Zeit lang vortrefflich gehen, bis eine grö Menge von Eisenverbindungen sich in den Poren der Kohle niedergelegt h und die Absorptionsfähigkeit und das Entfärbungsvermögen der Kohle d erheblich reducirt wird. Es dürfte aber doch den Versuch lohnen, die Ess säure in der grossen Praxis anzuwenden, vorausgesetzt, dass ihr Kalklösu Aequivalent, welches verschieden von dem chemischen Aequivalent ist, nic theurer ist, als das der Salzsäure; man würde dann periodisch zweckmä ein paar Mal mit Salzsäure säuern können, um das Eisen wegzuschaffen. E ist eben eine ausgezeichnete Eigenschaft der Essigsäure, dass sie, in de Zellen zusammentreffend mit dem aufgenommenen Kalke, diesen vorweg nim während sie den der Kohle ursprünglich angehörigen Constitutionskalk u angegriffen lässt und dadurch die Structur der Kohle nicht so schädigt al die Salzsäure. Noch ein anderer Umstand spricht zu Gunsten der Essi säuresäuerung sehr mit. Wenn nämlich nach der Säuerung durch unvol kommene Wäsche auch etwas essigsaurer Kalk in den Kohleporen zurückbleib so ist dies lange nicht so schädlich, als wenn nach der Säuerung mit Salzsäu Chlorverbindungen zurückbleiben. Beim Glühen der Kohle zerlegt sich d in den Poren zurückgebliebene essigsaure Kalk in Aceton und kohlensaure Kalk, während die Chlorverbindungen leicht schmelzbar sind und die Kohle zellen dann mit einer Art von Glasur überziehen, wodurch das Entfärbung und Absorptionsvermögen der Kohle ausserordentlich leiden muss.

C. Fahlberg[1]) arbeitete über die quantitative Bestimmung de

---

1) *C.* Fahlberg, Zeitschrift für analyt. Chemie 1871 p. 329; Dingl. Journ *CCIV p. 234*; Polyt. Centralbl. 1872 p. 892.

Schwefelcalciums in der Knochenkohle. Das Auftreten von mehr oder weniger Schwefelwasserstoff bei den Untersuchungen der Knochenkohle in dem Scheibler'schen Apparate veranlasste den Verfasser, die von Fresenius[1]) mitgetheilte Methode zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffes neben Kohlensäure zur Bestimmung des Einfach-Schwefelmetalles in der Kochenkohle anzuwenden. Dass die Schwefelwasserstoff liefernde Verbindung in derselben ein Einfach-Schwefelmetall (Schwefelcalcium) sei, zeigten mehrere Versuche, die zur Entscheidung dieser Frage angestellt wurden. Zeugniss von dem häufigen Vorkommen von Schwefelmetall in der Knochenkohle liefert der unangenehme, an faule Eier erinnernde Geruch, den man so oft in den Gährräumen antrifft, und der schwärzlich glänzende Ueberzug, mit welchem die feuchten Eisenrohre in denselben stets bekleidet werden. Die erwähnte Methode, welche Fahlberg zur Bestimmung des Schwefelcalciums im Spodium für sehr geeignet fand, beruht auf der Absorption des durch eine Säure freigemachten Schwefelwasserstoffes mittelst theilweise entwässerten, in Bimsstein fein zertheilten Kupfervitrioles. Zur Bereitung desselben übergiesst man in einer kleinen Porzellanschale 60 Gramm Bimsstein in erbsengrossen Stücken mit einer heissen concentrirten Lösung von 30 bis 35 Gramm Kupfervitriol, bringt die Masse unter stetem Umrühren zur Trockne, setzt die Schale dann in ein Luftbad, dessen Temperatur zwischen 150 und 160 ° C. erhalten wird, und lässt sie etwa vier Stunden darin. Das so erhaltene Präparat, welches weiss mit einem Stich ins Bläuliche ist, wird in einem verschlossenen Gefässe aufbewahrt. Zur Aufnahme des Kupfervitriol-Bimssteins dienen zwei kleine, aus dünnem Glase hergestellte U förmige Röhren; das zweite Röhrchen dient, um die kleinen Mengen Schwefelwasserstoff, welche vielleicht in dem ersten unabsorbirt blieben, zurückzuhalten. Der Apparat selbst besteht aus einem Glaskölbchen mit doppelt durchbohrtem Korke, durch dessen eine Oeffnung ein Trichterrohr führt, während in der anderen ein Glasrohr steckt, welches die Verbindung des Kölbchens mit den Absorptionsröhren herstellt. Dieses Entwickelungsgefäss ist zunächst mit einem schief nach aufwärts gestellten Kühler, in welchem die grösste Menge des verdampften Wassers verdichtet werden soll, und weiter mit drei Chlorcalciumröhren, mittelst deren eine vollständige Austrocknung der Gase erzielt wird, verbunden. An letztere schliessen sich endlich die zwei mit dem präparirten Bimsstein gefüllten und vor dem Versuche gewogenen U förmigen Röhrchen. Ein angehängter Aspirator ermöglicht, durch den ganzen Apparat einen langsamen Strom von Luft zu ziehen. Bei dem Versuche wird die im Kölbchen befindliche, abgewogene Substanz mit verdünnter Salzsäure übergossen, und nach der ersten stürmischen Einwirkung die Action durch Erwärmen bis zur Kochhitze unterstützt, welches Sieden etwa 15 Minuten unterhalten wird; inzwischen streicht ein langsamer Strom von Luft durch den ganzen Apparat, welchen man auch noch nach Entfernung der Lampe bis zum völligen Erkalten der Röhren (etwa 10 Minuten) belässt. Die zwei Absorptionsröhrchen werden dann abgenommen, die Gewichtszunahme durch Wägung bestimmt, und aus

1) Zeitschrift *für analyt. Chemie* 1871 p. 75—82.

derselben die Menge des aufgenommenen Schwefelwasserstoffes berechnet. Der Verfasser bestimmte auf diese Weise die Menge des Schwefelcalciums in drei Proben von alter Kohle zu 0,126 0,067 und 0,082 Procent, in zwei Proben von neuer Kohle zu 0,134 und 0,0899 Procent. Mit Hilfe dieser Prüfung der Kohle wird man die Erscheinung der Färbung der „grauen Brote" leicht zu enträthseln im Stande sein; denn diese Färbung hängt offenbar damit zusammen, dass das Schwefelcalcium sich etwas in Wasser löst und dann, auf die Metallformen einwirkend, unlösliche schwarze Schwefelmetalle erzeugt, welche den Broten ein graues Ansehen geben.

c) *Stärkezucker.*

Rud. Weber[1]) hielt im Vereine zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen (im Mai 1872) einen Vortrag über die Fabrikation von Stärkezucker und Stärkesyrup. Nach seinen Anführungen hat auch die landwirthschaftlichen Gewerbe in neuerer Zeit bedeutend an Umfang gewonnen, und es hat sich die Production der Stärke und der Glycose erheblich gesteigert. Hinsichtlich des Bereitungsverfahrens von Glycose erwähnte derselbe, dass der jetzt allgemein übliche Process — Erhitzung eines verdünnten Stärkebreies mit wenig Schwefelsäure, Neutralisation des Saftes mit Kalk und Eindampfung bis zur Syrup-Konsistenz, von — Kirchhoff 1811 erfunden worden, und dass dasselbe durch Einführung des Filtrations-processes und Benutzung von Vacuum-Apparaten jetzt erhebliche Fortschritte gemacht hat. Namentlich legt man im Elsass Werth auf möglichste Reinigung der Producte; es sind die dort fabricirten Syrupe wasserklar und ohne jeden fremden Beigeschmack, und man erzielt diese vortrefflichen Fabrikate durch höchst sorgfältige und wiederholte Filtration der Säfte mit Knochenkohle. Bei Filtrationsprocessen resultiren, je nachdem mehr oder weniger Dextrin in dem Safte bleibt, flüssige oder feste Producte, Syrup oder Stärkezucker. Der Syrup wird in Deutschland vorwiegend zur Bierbereitung und zum Verschneiden des indischen Syrups, auch des Honigs benutzt; der höchst reine elsässische Syrup wird für Conditoreizwecke und zur Liqueurfabrikation verwendet. Der Stärkezucker dient als Versatz des Weinmostes und auch in der Bonbonfabrikation, er hindert das Krystallisiren der Bonbonmasse. In neuester Zeit werden enorme Mengen davon nach England exportirt und dort für Brauereizwecke verwendet. Aus dem möglichst gereinigten Zucker wird durch Erhitzung die vielgebrauchte Zuckercouleur bereitet. Hinsichtlich der Lage der Fabriken wurde bemerkt, dass sich diese Industrie in den Theilen Deutschlands, woselbst der Kartoffelbau namentlich kultivirt wird, zuerst in grösserem Maasstabe entwickelt hat. Grosse Anstalten liegen in Brandenburg, Frankfurt a/O., Küstrin, in Schlesien und auch in Sachsen. Jetzt werden diesen Fabriken aus grosser Ferne, aus Ost- und Westpreussen das Rohmaterial

---

1) Rud. Weber, Verhandl. des Vereines zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen 1872 p. 212.

asse Stärke in Säcken verpackt, zugeführt. Die Fabriken im Elsass sind orwiegend auf die in den Vogesen producirte Stärke angewiesen. Ministerialirector Moser bemerkte im Anschluss an diesen Vortrag, dass die von dem 'ortragenden erwähnte Zuckercouleur gegenwärtig von den französischen uckerfabrikanten vielfach zum Färben des Rohzuckers benutzt wird, um den n Frankreich bekanntlich nach dem Typensystem klassificirten und der Verteuerung unterliegenden Rohzucker geringwerthiger erscheinen zu lassen.)a demnächst bei der Ausfuhr der Raffinade die Steuer nach Maassgabe des virklichen Zuckergehaltes restituirt werde, so behaupten die deutschen, amentlich die rheinischen Raffinadeure, durch dieses Verfahren beeinträchtigt u werden, indem wegen der unangemessen niedrigen Besteuerung des Rohroduktes es den französischen Raffinadeuren möglich sei, den Zucker zu illigeren Preisen auf den Markt zu bringen, als sie selbst hierzu im Stande eien. In Folge eingegangener Beschwerden beschäftige sich die Reichsegierung Deutchland's mit der vorliegenden Frage.

H. Schwarz[1]) (in Graz) theilte die Resultate seiner Arbeiten über lie Darstellung von krystallisirtem Traubenzucker mit. Zur Bestimmung des aus Rohzuckersorten zu gewinnenden reinen Zuckers wendet 'erfasser häufig neben Polarisation und Aschenbestimmung das Auswaschen iner abgewogenen Menge mit angesäuertem, dann mit neutralem, immer tärker gewählten Alkohol an, das zuletzt mit nahezu absolutem Alkohol abeschlossen wird. Damit die den Krystallen anhängende Melasse sich überaupt in Alkohol löst, müssen die in starkem Alkohol unlöslichen organischauren Melassensalze durch Zusatz von Salzsäure oder Essigsäure in Chloretalle oder essigsaure Salze übergeführt werden, welche in mässig starkem lkohol löslich sind. Die verdrängten organischen Säuren lösen sich leicht n Alkohol auf. Während sich der Rohzucker mit neutralem Alkohol zuammenballt, und beim allmählichen Zusatz solchen Alkohols zu einer wässeigen Lösung des Rohzuckers bald eine Trübung und der Absatz einer öligen chicht am Boden erfolgt, zerfällt der Rohzucker beim Anrühren mit Alkohol on circa 85 Gewichtsprocenten, dem man circa 3 Procent reine Salzsäure ugesetzt hat, in reine Krystalle und eine braune dünnflüssige Melassenlösung.)ie zugesetzte Salzsäure muss natürlich genügen, um sämmtliche Alkalien es Rohzuckers in Chlormetalle überzuführen. Auf 10 Gramm Rohzucker raucht man höchstens 20 Kub. Centim. solchen sauren Alkohols und kann ogar mit weniger auskommen, wenn man mittelst einer Luftpumpenvorrichtung en Zucker auf dem Filter abnutscht. Man deckt dann mit 10—20 K.-C. eutralem Alkohol von 85 Proc., hernach mit eben so viel von 90 und 95 Proc. us. Letzteren erhält man aus den Colonnenapparaten sehr leicht und kann n aus jeder Spiritushandlung beziehen. Was die Droguisten als absoluten lkohol verkaufen, ist meistentheils dasselbe Product. Man trocknet dann nter der Luftpumpe über Schwefelsäure, löst den vollkommen weissen und ockenen Zucker vom Filter, was ohne Verlust geschehen kann, und wiegt. Ian kann natürlich auch das Filter vorher trocknen und wiegen, oder zwei

1) H. Schwarz, *Dingl. Journ.* CCV p. 427.

gleichschwere Filter in einander steckend anwenden, von denen das äussere nachher als Tara dient. Obwohl die Menge Zucker, welche in den angewendeten kleinen Mengen Alkohol löslich ist, vernachlässigt werden kann, so empfiehlt es sich doch, den Alkohol vorher mit reinem Zucker zu sättigen, was durch Schütteln mit Zuckerpulver und Absetzenlassen leicht zu erreichen ist. Alkohol, welcher über 95 Procent stark ist, löst fast gar keinen Zucker auf, während bei schwächeren Alkoholen die aufgelösten Zuckermengen mit dem Wassergehalte im Verhältnisse stehen. Bei dem salzsauren Alkohol war die sich allmählich auflösende Zuckermenge auffallend gross. Nach einiger Zeit zeigte sich aber in der Aufbewahrungsflasche ein in undeutlichen Warzen krystallisirender schön weisser Absatz in beträchtlicher Menge, der sich leicht als reinster Traubenzucker zu erkennen gab. Während in wässeriger Lösung und beim Kochen der Rohrzucker durch verdünnte Säuren bekanntlich in linksdrehenden Invertzucker übergeführt wird, der nur nach längerer Zeit und durch das Licht in Traubenzucker sich umwandelt, scheint in der alkoholischen Lösung und in der Kälte direct Traubenzucker gebildet zu werden. Durch einfaches Abwaschen mit neutralem Alkohol, besser noch durch Zerreiben damit, Abfiltriren und Auswaschen beseitigt man die anhängenden Säurespuren, welche beim Trocknen eine Schwärzung herbeiführen könnten, und erhält dann beim Trocknen ein vollkommen reines Product, das man als Normal-Substanz bei den hierher gehörigen Maassanalysen direct verwenden kann.

Der Verfasser hebt noch hervor, dass man, um das Kali in Melasse oder Rohrzucker zu bestimmen, die Mohr'sche Methode der Kalibestimmung mit saurem-weinsaurem Natron direct anwenden kann. Man erspart dadurch das so lästige Einäschern des Zuckers, was selbst wenn man nach Scheibler vorher Schwefelsäure zusetzt, nur in der Muffel vollkommen gut vor sich geht. Bei einzelnen Proben lohnt es sich kaum, die Muffel anzuheizen. Ohne Schwefelsäure die Kohle gänzlich fortzubrennen, gelingt nie; bei Steigerung der Temperatur verflüchtigt sich Alkali, besonders Chlorkalium. Man muss verkohlen, die Kohle auswaschen, den Rückstand verbrennen und nochmals auslaugen, dann das Filtrat vorsichtig in gewogener Platinschale eindampfen, im Luftbade schwach austrocknen und hernach sehr gelinde glühen. Verfasser verfährt auf folgende Weise: Man löst 20 Gramm Zucker oder 5 Gramm Melasse in einer gesättigten Weinsteinlösung, filtrirt, falls nöthig, von mechanischen Verunreinigungen[1]) ab, und setzt eine Lösung von saurem-weinsaurem Natron in gesättigter Weinsteinlösung zu, bis ein Ueberschuss davon vorhanden ist, den man nöthigenfalls durch ein Kalisalz, bei einer herausgenommenen Probe constatiren kann. Nach 12 stündigem Absetzen filtrirt man ab, wäscht mit gesättigter Weinsteinlösung aus, und lässt über Schwefelsäure trocknen. Man kann die Weinsteinkrystalle ohne Verlust vom Filter lösen und wiegen. Ebenso gut kann man ihre Menge

1) Es könnten auch Spuren von Weinstein dadurch fallen, dass Zucker oder Melasse Wasser zu ihrer Lösung in Anspruch nehmen, welches früher zur Lösung des Weinsteines diente; die Menge des Niederschlages ist jedenfalls verschwindend klein.

idimetrisch mit Normal-Alkali ermitteln; $^1/_4$ ihres Gewichtes besteht aus ali. Alle Kalisalze des Zuckers werden so gleichzeitig ermittelt. Die atronsalze fallen freilich aus. Nimmt man an, dass die löslichen Aschenstandtheile der Melasse aus *circa*

70 Procent	kohlensaurem Kali,
10 ,,	Chlorkalium,
10 ,,	schwefelsaurem Kali und
10 ,,	kohlensaurem Natron

stehen, so sind darin in runden Zahlen 60 Procent Kali enthalten, wornach an leicht aus dem Kali auf die Totalsalzmenge schliessen kann. Da 1 Proc. lze 5 Proc. Zucker unkrystallisirbar machen, so macht 1 Procent so gendenes Kali $\frac{5 \cdot 10}{6} = 8^1/_3$ Procent Zucker unkrystallisirbar. Es ist eine nliche Correctur, wie sie bei dem Scheibler'schen Verfahren für die hwefelsauren Salze nöthig ist. Kalibestimmungen, die mit Zucker und elasse einerseits direct, andererseits mit der Asche daraus durchgeführt irden, ergaben gut übereinstimmende Resultate. Die Durchschnittszahl n 60 Procent Kali der Totalaschenmenge wurde ebenfalls constatirt.

Kali aus Rohzucker Nr.	I, direct	0,771	Procent.
,, ,, ,, ,,	,, aus der Asche	0,803	,,
,, ,, ,, ,,	II, direct	0,918	,,
,, ,, ,, ,,	,, aus der Asche	0,960	,,
,, ,, Melasse	direct	4,10	,,
,, ,, ,,	aus der Asche	4,07	,,

3,650 Grm. Melassenasche gaben 2,1049 Grm. Kali = 59,3 Procent.

C. Krötke[1]) (in Berlin) schildert die Fabrikation des gummifreien artoffelstärkezuckers zur Bereitung der Spirituosenouleur. Um eine Couleur darzustellen, welche in 80 procentigem Spiritus it färbt und blank bleibt, muss man einen Stärkezucker haben, der ganz ei von Dextrin ist, weil sonst die Couleur den starken Spiritus trüben ürde. In der Berliner Gegend, wo es viele Kartoffelstärke-Fabriken giebt, ird die Stärke frisch — noch nass — auf Zucker verarbeitet; in Gegenden er, wo wenig Kartoffeln gebaut werden, wird von den Zuckerfabrikanten e Stärke im trockenen Zustande bezogen. Nachstehende Angaben zur arstellung des erwähnten Zuckers beziehen sich also auf die Anwendung ockener Stärke. Wenn 500 Kilo trockene Stärke zu Zucker verarbeitet erden sollen, so werden dieselben in einem hölzernen Bottich mit 250 Liter lten Wassers durch Umrühren mittelst eines Rührwerks vermischt, und ese Mischung dann in einem anderen, grösseren Bottiche, welcher mit einem cht auf dem Boden mündenden kupfernen Dampfrohr versehen ist, zu Zucker kocht. Man lässt sie zu diesem Zweck in eine vorher in diesen Bottich bracht und zum Kochen erhitzte Mischung von 200 Liter Wasser und

1) C. Krötke, *Dingl. Journ.* CCIV p. 243; Polyt. Centralbl. 1872 p. 881.

15 Kilo Schwefelsäure von 66° B. in einem dünnen Strahl, so dass die Masse immer im Kochen und dünnflüssig bleibt, einfliessen. Sobald (nach 3/4 bis 1 Stunde) sämmtliche Stärke in dem Kochfasse ist, sieht man nach der Uhr, um sich die Zeit zu notiren, und lässt die Masse kräftig weiter kochen. Schon nach einer Stunde kann die Syrupsgare eingetreten sein, was sich durch die allgemein bekannte Jodprobe ermitteln lässt. Hat die Stärke noch zwei Mal so lange, von der Syrupsgare angerechnet, gekocht (also noch zwei Stunden, wenn die Jodprobe nach einstündigem Kochen anzeigte, dass die Stärke so weit gar war, um einen nicht krystallisirbaren Syrup zu liefern), so kann man anfangen zu prüfen, ob der Zucker gummifrei ist. Es ist übrigens gar nicht nöthig, erst die Jodprobe zu machen; man kann ohne Weiteres nach dreistündigem guten Kochen mit der Prüfung auf gummifreien Zucker beginnen. Zu diesem Zwecke wird ein kleines Reagensglas bis auf 5/6 mit der kochenden Masse angefüllt, und dazu 1/6 96 procentiger Spiritus getröpfelt; zeigt sich dabei ein weisslicher Niederschlag, so muss man weiter kochen, weil dieser Niederschlag noch Gummi ist. Man setzt das Kochen so lange fort, bis die Masse im Reagensglas so klar bleibt, wie sie ursprünglich ist. Dieses Kochen kann 5 bis 6 1/2 Stunden dauern, ja sogar 7 bis 8 Stunden, wenn man nur schwachen Dampf anwenden kann. Wenn alles Gummi in Zucker übergeführt ist, wird die Schwefelsäure in bekannter Weise durch Schlämmkreide oder in Ermangelung derselben Kalksteinpulver weggenommen, und die Zuckerlösung, das „Süsswasser", darauf eingedickt. Das Eindicken kann durch Dampf oder über offenem Feuer geschehen; ersteres ist vorzuziehen, und man bedient sich dazu eines hölzernen Bottiches, worin eine kupferne Spirale liegt. Dieser Bottich kann 1 1/2 Meter Weite und 1 Meter Höhe haben; er erhält einen Deckel, dessen hintere Hälfte festgenagelt, die vordere aber abnehmbar ist; auf seiner hinteren Hälfte ist ein hölzernes rundes oder viereckiges Rohr angebracht, um den durch das Kochen entstehenden Dunst ins Freie zu führen. Sobald die Flüssigkeit zu kochen anfängt, setzt man 100 Gramm alte Butter oder Talg zu, um ein Uebersteigen derselben zu verhindern; hat man kräftigen Dampfdruck, so ist die Abdampfung in circa zwei Stunden bewerkstelligt. Der Zuckersyrup wird bis 36° B eingedampft, und zwar muss er diese Dichtigkeit heiss gewogen zeigen. Ist dies der Fall, so wird er filtrirt. Dazu bedient man sich von schwachem Fichtenholz angefertigter Gehäuse von 1 Meter Höhe und 1/2 Meter Breite, in welche ein gut passender Korb, aus geschälten Weiden geflochten, und in diesen ein weiter Sack von glattem Baumwollzeug gesteckt wird. Der kochend in dieses Filter gelassene Zuckersyrup läuft durch einen Hahn, welcher dicht am Boden seitwärts angebracht ist, klar und goldblank ab, und zwar in ein Reservoir, von wo er, nachdem er abgekühlt ist, in Tonnen oder sonstige Behälter gefüllt werden kann. Der Zucker kann, sowie er filtrirt ist, noch heiss zum Couleurbrennen verwendet werden; ist dies aber nicht thunlich, so muss er auf Tonnen gezogen und gelagert werden, weil er sonst in dem Abkühlbottich so fest krystallisiren würde, dass er nur mit grosser Mühe durch eiserne Keile ...bringen wäre. Zwar wird er in den Tonnen eben so fest; aber hier ... sich die Bände lösen, der eine Boden wird heraus genommen, das

Fass umgekehrt, und der ganze Zuckerklotz steht frei da. Um diesen Block für das Einbringen in den Brennkessel zu zerkleinern, muss man sich eines eisernen Keiles und Klopfers bedienen. Bei einem grösseren Betriebe werden gewöhnlich 100 bis 200 Kilo Zucker auf ein Mal gebrannt. Der dazu dienende Brennkessel ist aus starkem schmiedeeisernen Bleche gearbeitet, 1 Meter hoch und hat oben einen Durchmesser von $1\frac{1}{2}$ Meter; der Boden desselben ist etwas stärker als die Seitenwände und auch etwas gewölbt; in dem Kessel selbst ist ein eisernes Rührwerk angebracht, woran, so lange Feuer unter dem Kessel ist, und der Zucker brennt, ein Mann drehen muss. Dieses Rührwerk schneidet genau auf dem Boden, damit der untere Zucker nicht zu Kohle verbrennt. Beim Brennen des Zuckers entwickelt sich ein beissender, unangenehmer Dunst; man versieht daher in neuerer Zeit solche Kessel mit einem Deckel von Holz und einem Rohr zum Abzug des Dunstes; von der vorderen Hälfte des Kessels lässt sich der Deckel abnehmen; die hintere Hälfte nebst Dunstfang sitzt fest.

Das Brennen der Spirituosen-Couleur geschieht nun, wie folgt: Man bringt von dem Blockzucker, welcher in Stücke von 5 bis 10 Kilo zerschlagen worden (besser ist es immer, wenn man den Zucker warm und flüssig verarbeiten kann, weil man dann an Feuermaterial, sowie an Zeit und Arbeit spart), ungefähr 100 Kilo in den Kessel und macht dann Feuer unter demselben an. Sobald der Zucker geschmolzen ist, beginnt der Mann das Rührwerk zu drehen. (Gewöhnlich besorgt ein Mann das Brennen des Zuckers allein, und ein solcher kann täglich bequem 500 bis 600 Kilo Zucker in Couleur umarbeiten). Wenn der geschmolzene Zucker zu kochen beginnt, werden pro 100 Kilo desselben 3 Kilo krystallisirte Soda, in Stückchen von Wallnussgrösse zerkleinert, successive zugesetzt. Man streut nämlich eine Hand voll Soda in den kochenden Zucker und muss dann das unter Aufbrausen erfolgende Steigen der Masse durch schnelleres Rühren wieder zum Fallen zu bringen suchen; in dieser Weise wird mit dem Zusetzen der Soda fortgefahren, bis das ganze Quantum derselben in den Kessel gebracht ist. Es wird nun bei gutem Feuer weiter gebrannt, und zwar so lange, bis man den brandigen Geruch und den beissenden Dunst wahrnimmt, wenn man den vorderen Deckel etwas lüftet. Man schreitet alsdann zur Prüfung der Couleur. Hierzu taucht man einen Holzstab von 1 Meter Länge in die kochende Masse und lässt davon einige Tropfen in ein Glas kalten Wassers, welches zur Hand stehen muss, tröpfeln. Diese kleinen Tropfen, welche sofort erkalten, nimmt man aus dem Wasser und zwischen die Zähne, zerbeisst und probirt sie; sie müssen wie Glas zerspringen und bitter ätzend, aber fast gar nicht süss schmecken. Ist dies noch nicht der Fall, so muss weiter gebrannt werden, bis die angegebene Probe sich als richtig erweist. Den höchsten Grad der Probe zeigen die in das kalte Wasser getröpfelten Theile dadurch an, dass sie im Wasser gleich wieder nach oben kommen und zischen; es ist dann aber nöthig, sofort Wasser in den Kessel zu giessen, weil sonst ein Verbrennen des Zuckers stattfinden würde. Eine Spirituosen-Couleur ist weit schwieriger zu brennen, als eine Bier-Couleur (auch Wein-Couleur genannt), weil sie leichter dem *Verbrennen unterworfen* ist. Wird die Couleur nur schw

gebrannt, so steht sie in höher procentigem Spiritus, färbt aber schwächer; brennt man den Zucker kräftiger, so weit, dass die Tropfen im Glase bei der Probe nach oben kommen, so färbt sie zwar weit besser, würde aber nur in Spiritus von 75 Procent blank bleiben. Im Handel kommen deshalb auch zwei Sorten von Spirituosen- oder Rum-Couleur vor, nämlich solche, die in 75 procentigem, und solche, die in 80 procentigem Spiritus blank und klar bleibt. Wenn man längere Erfahrung im Brennen dieser Couleur hat, so ist das Prüfen in dem kalten Wasser gar nicht mehr nöthig; der Praktiker benutzt dann folgende Probe: Er taucht den Holzstab in die kochende Masse, zieht ihn schnell wieder heraus, und sieht dann an den kleinen Blasen, welche an dem Stabe haften, ob die Couleur fertig ist; die Blasen zerplatzen nämlich schnell, und es hat den Anschein, dass sie an dem Stabe kochen; dies ist das Zeichen, dass die Couleur genug gebrannt hat und gut ist. Hat nun die Probe ergeben, dass der Zucker hinreichend gebrannt ist, so wird heisses Wasser zugegossen, und zwar kann man auf 100 Kilo desselben 50 Liter Wasser zusetzen; es geschieht dies schnell hinter einander und unter fortwährendem Umrühren. Ist dies geschehen, und sämmtliche Couleur aufgelöst, so wird sie kochend mit dem Aräometer (wie vorher der Zucker) gewogen; zeigt die Couleur hierbei 35° B., so wird sie für den Handel dick genug sein; zeigt sie mehr Grade, so setzt man noch etwas Wasser zu; man lässt hingegen noch einige Minuten abdampfen, wenn sie nur 34° B. oder darunter wiegt. Das Feuer wird nun unter dem Kessel weggenommen, die Couleur ausgeschöpft und auf das Lager- oder Kühlfass gebracht. Letzteres, von Fichten- oder Tannenholz, kann 1 Meter Höhe und 2 Meter Durchmesser haben. Auf den Lagerbottich stellt man einen Korb von Weidengeflecht, welcher 1 Meter weit und 1/4 Meter hoch ist; in demselben liegt ein grosses Tuch von ganz dünnem, weit gewebtem Baumwollzeug, durch welches die Couleur gegossen wird, damit die beim Brennen gebildeten Kohlenstückchen zurückbleiben. Jeder fertige Kessel Couleur muss auf ihr Verhalten zu Spiritus von 82 Procent geprüft werden; man füllt nämlich ein kleines Reagensglas zur Hälfte mit solchem Spiritus, giebt einen Tropfen der fertigen Couleur hinein und schüttelt dann gut durch einander; bleibt der Spiritus blank, so kann die Couleur in den Lagerbottich der 80 procentigen kommen; wird der Spiritus aber nur einen Schatten trübe oder matt, so giebt man die Couleur in den Lagerbottich der 75 procentigen. Schliesslich ist noch zu bemerken, dass der Absatz oder Schlamm aus dem Stärkekochbottich, welcher beim Abstumpfen durch die Kreide gebildet worden, in einem Filter, wie es für den fertig gekochten Zucker beschrieben wurde, filtrirt wird; der dabei erhaltene klare Saft wird beim Abdampfen in dem Eindampfbottich zugesetzt, oder man verwendet ihn, um die Kreide zu einer Milch anzurühren; auf das Filter kann man nach dem Ablaufen des Saftes noch 8 bis 10 Liter heisses Wasser zum Aussüssen des Schlammes geben und dann das Süsswasser ebenfalls zum Anrühren der Kreide oder im Abdampfer verwenden.

Die Bereitung der Zuckercouleur (Bierfarbe) hat in den letzten Jahren einen so bedeutenden Aufschwung genommen, dass davon allein *in Berlin gegen* 100,000 Centner umgesetzt werden. Von der Zuckercouleur

giebt es, wie bereits in den Mittheilungen von C. Assmus[1]) erwähnt wurde, zwei Sorten, sogen. Biercouleur und Rumcouleur; die Biercouleur wird zum Färben aller Biere, Weine, Essige, Bratensaucen und selbst des Kaffee, die Rumcouleur dagegen zum Färben von Branntweinen, Liqueuren und Spirituosen überhaupt gebraucht. Beide Couleure werden aus Kartoffelstärkezucker hergestellt, welcher im Handel unter dem Namen Traubenzucker oder Kistenzucker sehr verbreitet ist. Früher wurde die Zuckercouleur nur aus indischem und auch aus Rübenzucker fabricirt und stand daher in einem sehr hohen Preis; seitdem sie aber aus Traubenzucker bereitet wird, ist sie um mehr als die Hälfte billiger geworden; dabei ist die Waare von derselben Güte.

Das Verfahren, die Biercouleur zu bereiten, bemerkt hierüber C. Krötke[2]) (in Berlin), ist ein sehr einfaches, so dass Jeder sich selbst seinen Bedarf davon bereiten kann, wenn er sich den erwähnten Zucker verschafft. Man muss nur, um Uebung in dem Verfahren zu bekommen, mit kleinen Quantitäten beginnen und nehme daher das erste Mal nur 5 Kilo. Diese 5 Kilo Kistenzucker werden in einen Kessel gethan und über Feuer geschmolzen. Sowie der Zucker geschmolzen ist, fängt er an im Kessel Blasen zu werfen und zu steigen; man muss dann mit einem Holzstab umrühren, damit die Masse nicht übersteigt; ist dies nicht ausreichend, so giebt man ein wenig Butter, etwa von der Grösse einer Haselnuss, dazu; sollte aber auch dies nicht helfen, weil das Feuer zu stark ist, so muss man letzteres schwächen. Man lässt nun den Zucker so lange kochen, bis er anfängt zu brennen; dies nimmt man durch einen stechenden Geruch wahr, auch spürt man es in den Augen, weil der Dunst beissend auf dieselben wirkt. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so setzt man 100 Gramm kohlensaures Ammoniak, grob gestossen, dazu und brennt unter fortwährendem Umrühren weiter. Es wird nun bei gelindem Feuer so lange gebrannt, bis der Zucker fast steif wird und sich schwer rühren lässt; dann schreitet man zu folgender Probe: Ein kleiner Holzstab, etwa in der Grösse eines Federhalters, wird zum achten Theil in die kochende Masse hineingetaucht; mit dem, was daran haften bleibt, fährt man in ein Glas kalten Wassers, welches zur Hand stehen muss; der Ueberzug des Stäbchens wird sich darin sehr schnell abkühlen. Man prüft nun das an dem Stäbchen Haftende; es muss ganz mürbe sein und sich leicht zwischen den Fingern zerdrücken lassen. Sollte sich die Probe noch sehr hart und bei der Prüfung auf der Zunge noch süss zeigen, so muss weiter gebrannt werden, und zwar so lange, bis die Süsse fast ganz verschwunden ist und die Probe sich mürbe erweist. Bei grossem fabrikmässigem Betrieb, wo schmiedeeiserne Kessel mit Rührwerken angewendet werden, wird der gebrannte Zucker im Kessel so steif, dass schliesslich zwei Mann das Drehen nicht mehr erzwingen können; die Arbeiter wissen dann schon aus Erfahrung, dass der Zeitpunkt eingetreten ist, wo der Zucker genügend gebrannt hat und fertig ist; dennoch wird auch hier die Probe mit den Stäbchen im kalten Wasser gemacht, wobei man selbstverständlich einen grössern Holzstab anwendet. Ist der Zucker genügend

1) Jahresbericht 1866 p. 401.
2) C. *Krötke, Dingl. Journ.* CCIV p. 241; Polyt. Centralbl. 1872 p. 879.

[redacted]

gebrannt, so wird langsam und unter stetem Umrühren heisses Wasser gesetzt und zwar, wenn man die Couleur zum eignen Gebrauch verwen will, nach Belieben (3 Liter sind hinreichend, um die Couleur gehörig di flüssig zu machen). Soll dieselbe aber in den Handel gebracht werden, muss sie so dick sein wie Syrup; kochend gewogen, soll sie 34 ⁰ B. zei Die Couleur wird nach dem Abkühlen auf Flaschen und Fässer gefüllt.

J. Fittbogen[1]) (in Regenwalde) untersuchte die Rückstän aus den Neutralisationsbottichen einer Stärkezuck fabrik. Die eingesandte Probe stellte eine schmierige, zu einem kompa Stück geformte Masse dar mit 23,7 Procent hydroskopischen Wasser. dünne Scheiben geschnitten, trocknete sie an der heissen Julisonne bin kurzer Zeit so weit aus, dass sie sich bequem zerreiben liess und nur n 3,1 Procent Feuchtigkeit enthielt.

Es wurden in 100 Theilen gefunden:	Frische Substanz	Luftrocke Substan
Kali	0,089	0,113
Natron	0,095	0,121
Kalk	22,528	28,605
davon in organischer Verbindung	0,148	0,
Magnesia	0,281	0,357

[redacted]

Auffällig, aber durch eine Controlbestimmung bestätigt ist die erhebliche Menge des zurückgehaltenen Zuckers. Der Gehalt an Phosphaten war dadurch veranlasst, dass zur Entfärbung des Syrups ein Zusatz von Knochenkohle stattgefunden hatte. In Folge dessen war der Düngerwerth dieser rücksichtlich ihrer anorganischen Bestandtheile in der Hauptsache sonst aus kohlensaurem und schwefelsaurem Kalk bestehenden Rückstände um ein Beträchtliches erhöht worden.

Literatur.

1) Louis Walkhoff, Der praktische Rübenzuckerfabrikant und Raffinadeur. Ein Lehr- und Hülfsbuch für Rübenzuckerfabrikanten, Betriebsdirigenten, Siedemeister, Maschinenbauer, Ingenieure, Landwirthe und Studirende an landwirthschaftlichen Lehranstalten. Vierte Auflage. In zwei Theilen. Mit 251 in den Text gedruckten Holzstichen. Braunschweig 1872. Fr. Vieweg u. Sohn.

Das Walkhoff'sche Buch über Rübenzuckerfabrikation, das seit 3 Lustren in den Händen aller saccharologischen Techniker sich befindet und wesentlich zur Vervollkommnung eines der wichtigsten Zweige der modernen Grossindustrie beigetragen, liegt nun in *vierter* neu bearbeiteter und vermehrter Auflage vor. Der Verf. war bemüht, bei der Neubearbeitung das Buch durchaus auf der Höhe der technologischen Wissenschaften zu erhalten und daher genöthigt, die Kapitel von der Diffusion, den Walzenpressen etc. neu hinzuzufügen; in den übrigen Abschnitten sind alle neuere Verbesserungen eingeschaltet worden. Das Buch sei, als eine der hervorragendsten Erscheinungen auf dem Gebiete der neueren technologischen Literatur angelegentlichst empfohlen.

Preisfrage.

Der Verein ostböhmischer Zuckerfabrikanten schrieb einen Preis von 300 fl. ö. W. beziehungsweise 600 fl. ö. W. auf das beste Werk über Zuckerfabrikation aus. Das Werk soll aus zwei Abtheilungen bestehen, welche aber zusammen ein Ganzes bilden, und müssen enthalten

A. Die chemisch-technische Abtheilung: a) bündige Analysen sämmtlicher bei der Zuckerfabrikation vorkommenden und benutzten Rohmaterialien;

b) bündige Analysen sämmtlicher bei der Zuckerfabrikation erzeugten Produkte;

c) kurzgefasste Erklärung und Beschreibung der für die Zuckerfabrikation nothwendigen chemisch-technischen Arbeiten;

d) sämmtliche bei den technischen Manipulationen der Zuckerfabrikation nothwendigen Hülfs- und Berechnungstabellen;

e) kurzgefasste Beschreibung des Ganges der Zuckerfabrikation von der Einlagerung der Rübe anfangend bis zur fertigen Waare (Rohzucker, Saftmelis und Raffinade).

B. Die technisch-mechanische Abtheilung: a) detaillirte Beschreibung und theoretische Erklärung und Begründung sämmtlicher in der Zuckerfabrikation benutzten Maschinen und Apparate;

b) die nothwendigen Hülfstabellen zur Berechnung der Leistungsfähigkeit dieser Maschinen und Apparate;

c) Anleitung zur Benutzung, Wartung und Instandhaltung derselben und

d) die *nothwendigsten Abbildungen* dieser Apparate und Maschinen.

Wird das von den gewählten Preisrichtern als am besten gelungen anerkannte Werk den ganzen oben angedeuteten Inhalt beider Abtheilungen enthalten, so erhält der Verfasser dieses Werkes den ganzen Preis von 600 fl. ö. W. Werden aber von den Preisrichtern nur die die einzelnen Abtheilungen enthaltenden Schriften als beste anerkannt, so erhält der Verfasser der technisch-chemischen preisgekrönten Abtheilung den Preis von 300 fl. ö. W. und der Verfasser der technisch-mechanischen Abtheilung auch den Preis von 300 fl. ö. W. Das preisgekrönte Werk wird im Verlage des Vereines in Druck gelegt werden und erhält der betreffende Herr Verfasser ausser dem ausgeschriebenen Preise noch das usuelle Schriftsteller-Honorar per Druckbogen nach Herausgabe des Werkes. Jeder Verfasser, der seine Schrift zur Concurrenz einreicht, erklärt sich im Vorhinein als einverstanden, dass aus derselben, wenn sie nicht preisgekrönt werden sollte, einzelne Theile zur Complettirung des herauszugebenden Werkes bei der Redaction desselben benutzt werden können. Selbstverständlich wird in dem herauszugebenden Werke veröffentlicht, welche Theile und von welchem Verfasser herrührend zu dieser Complettirung entnommen wurden und wird dem diessbezüglichen Verfasser für die Benutzung seiner Schrift ein entsprechendes Honorar zuerkannt. Die eingereichten Concurrenzschriften sollen in beiden Landessprachen, also böhmisch und deutsch verfasst sein. Falls aber einer der Concurrenz-Schriftsteller seine Schrift nur in einer der genannten Sprachen einreicht, so muss er sich im Vorhinein als einverstanden erklären, dass seine Schrift, wenn sie preisgekrönt werden sollte, auf Rechnung seines Schriftsteller-Honorares einem Fachmanne zur Uebersetzung in die andere Landessprache übergeben wird. Die Concurrenzschriften müssen mit einem versiegelten, den Namen des Verfassers enthaltenden Motto an den Ausschuss des Vereines ostböhmischer Zuckerfabrikanten zu Handen des derzeitigen Geschäftsleiters Herrn Fr. V. Goller, Zuckerfabriks-Director in Podebrad in Böhmen, bis zum 1. Januar 1873 eingesendet werden. Falls bis zu dieser Zeit keine Schrift eingereicht werden sollte, welche des ausgeschriebenen Preises von den Preisrichtern als würdig erklärt wird, so wird der Concurs auf ein weiteres Jahr, bis zum 1. Januar 1874 verlängert.

Die Gährungsgewebe.

A. *Die Gährung im Allgemeinen.*

J. Dumas[1]) stellte Untersuchungen an über die Alkoholgährung und publicirte über diesen Gegenstand eine umfangreiche Arbeit, deren Resultate er folgendermaassen zusammenfasst: Keine innerhalb einer zuckerhaltigen Flüssigkeit erregte chemische Bewegung kann die Umwandlung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure bewirken. Die durch die Gährung selbst erzeugten Bewegungen sind auf wahrnehmbare Entfernungen hin nicht übertragbar und zwar weder durch irgend welche wässrige, ölige oder metallische Flüssigkeit, noch durch Dünste und Membranen, ja sie pflanzen sich nicht einmal von der Oberfläche einer Flüssigkeit auf die einer anderen darüber gelagerten fort. Was die Ansicht von Berzelius betrifft, so wird sie durch das Factum widerlegt, dass in zahlreichen Fällen, unter dem Einflusse verschiedener Salze, Hefe, Zucker und Wasser mit einander in Berührung sein können, ohne dass Gährung eintritt, obgleich der Zucker

1) J. Dumas, Compt. rend. LXXV p. 277; Monit. scientif. 1872 Nr. 369 p. 744; Chemic. News 1872 Nr. 664 p. 82; Chem. Centralbl. 1872 p. 567.

vorher durch die Hefe, wie gewöhnlich, invertirt worden ist. Die einfache Gährung, welche von unzählig vielen Actionsmittelpunkten aus zwischen Zucker, Hefe und Wasser stattfindet, ist ein regulirbarer und messbarer Vorgang, wie eine chemische Reaction. Die Dauer ist proportional der in der Flüssigkeit enthaltenen Zuckermenge. Der Verlauf ist in der Dunkelheit und auch im Vacuum langsamer. Während der Gährung findet keine Oxydation statt; im Gegentheil verwandelt sich der Schwefel in Schwefelwasserstoff. Neutrale Gase modificiren die Kraft der Hefe nicht. Säuren, Basen und Salze können die Gährung beschleunigen, verzögern, stören oder aufheben, doch findet eine Beschleunigung selten statt. Sehr schwache Säuren ändern die Gährung nicht, in grösseren Mengen aber heben sie dieselbe auf. Sehr schwache Alkalien verzögern die Gährung, in reichlicher Menge unterdrücken sie dieselbe. Alkalische Carbonate wirken nur in grosser Menge verhindernd, erdige Carbonate nicht. Die neutralen Kalisalze und einige andere Basen sind ohne Einfluss. Kieselsaures Kali, borsaures Natron, Seife, schwefligsaure und unterschwefligsaure Salze, neutrales weinsaures und essigsaures Kali machen eine physiologische Analyse der Hefe möglich, ebenso wie gewisse neutrale Salze die physiologische Analyse des Blutes ermöglicht haben. Die Alkoholgährung kann daher ebenso wie jeder andere chemische Vorgang studirt werden. Gewöhnliche chemische Reagentien können sie, wenn nicht hervorrufen, so doch wenigstens modificiren; Verf. wird in einem anderen Theile seiner Arbeit darlegen, welche Veränderungen in dem Verlaufe der Gährung durch diese störenden Umstände veranlasst werden. Aber Diejenigen, welche die Alkoholgährung der Einwirkung eines Organismus zuschreiben, haben niemals geläugnet, dass die Umwandlung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure ein chemischer Vorgang sei. Sie fassen dieselbe nur als einen chemischen Vorgang auf, der durch die Kräfte des Lebens veranlasst ist und nicht als eine Reaction, die durch rein physikalische oder chemische Kräfte erzeugt wird, etc.

H. T. Brown[1]) arbeitete über den Einfluss des Druckes auf die Gährung. — Unter den Produkten der alkoholischen Gährung bei gewöhnlichem Drucke findet man Stickstoff, Wasserstoff, einen Kohlenwasserstoff der Paraffingruppe und bisweilen Stickoxyd. Lässt man dagegen die Gährung unter niedrigem Drucke (400—450 Millim.) verlaufen, so ist die Menge des Wasserstoffes bei Weitem grösser als unter gewöhnlichen Umständen, während die des Stickstoffes abnimmt. Das letztere Gas tritt übrigens nur dann auf, wenn in der gährenden Flüssigkeit Eiweissstoffe enthalten sind, nicht aber bei Gegenwart von Ammoniaksalzen. Ein weiterer Unterschied der Gährung bei geringerem Drucke von der unter gewöhnlichen Umständen besteht darin, dass im ersteren Falle eine verhältnissmässig grosse Quantität von Essigsäure und Aldehyd auftritt. Stickoxyd fand sich nur, wenn in der gährenden Flüssigkeit ein Nitrat vorhanden war.

1) H. T. Brown, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 2 Chem. Centralbl. *1872 p. 630.*

C. Knapp[1]) stellte Versuche an über die verschiedene Einwirkung der Kali- und Natronsalze auf die Gährung. Während das Kali und Natron bekanntlich in ihren chemischen Wirkungen einander sehr ähnlich sind, lassen diese beiden Substanzen in ihrer Wirkung auf den lebenden Organismus sehr bedeutende Unterschiede erkennen. Von den Pflanzen ist bekannt, dass sie in ihrer Mehrzahl dem Boden nur die Kalisalze entziehen und zu ihrer Ernährung verwenden, während die Natronsalze nicht aufgenommen werden. In ihrer Einwirkung auf den Thierkörper zeigen die beiden Stoffe ähnliche Verschiedenheiten: das Kali und die Kalisalze gehören zu den stärksten Reizmitteln für die Herzthätigkeit, für Muskeln und Nerven, während das Natron sich ganz indifferent verhält. Die sorgfältige Untersuchung des Verf's. hat nun auch in dem Einflusse dieser beider Alkalien auf die Alkoholgährung dieselbe Verschiedenheit ergeben. Eine ganz gleichmässige Hefe-Emulsion wurde einer reinen Zuckerlösung zugesetzt, und die Menge des vergohrenen Zuckers nach einer bestimmten Zeit gemessen. Anderen gleich grossen und gleich zusammengesetzten Lösungen wurden verschiedene Portionen Kali- oder Natronlösungen beigegeben, und es stellte sich heraus, dass nach derselben Zeit kleinere Mengen Kali die Gährung viel mehr beschleunigten, als dieselben Natronmengen. Wurde immer mehr Alkali zugesetzt, so verwandelte sich die Beschleunigung der Gährung in eine Verzögerung, und bei weiter steigenden Proportionen ging sie in eine vollständige Behinderung über. Und auch hier war ein Unterschied erkennbar; Chlornatrium z. B. wirkte bereits hemmend, wenn es 5 Proc. der Lösung ausmachte, während das Chlorkalium erst bei 10 Proc. eine kleinere Menge vergohrenen Zuckers ergab, als eine alkalifreie Lösung. Nach Pasteur's Anschauung, welche die Fermentwirkung der Hefe in den Lebensakt derselben verlegt, könnte man diese Erscheinung so erklären, dass die Kalisalze als offenbar nothwendige Nahrungsmittel der Hefezellen auch hier als solche gewirkt und den Lebensfunctionen, der Vermehrung, gedient hätten. Dagegen spricht aber zunächst die Thatsache, dass Ammoniaksalze, welche für Pflanzen ausgezeichnete Nahrungsmittel sind, auf die Alkoholgährung ohne Wirkung blieben. Ferner erwies sich das Kali auch dadurch als eigentliches Reizmittel und nicht als Nahrungsmittel, dass es bei länger fortgesetzter Einwirkung, wie jedes Reizmittel, unwirksam war. Daraus schliesst Knapp, dass das Kali nur dadurch auf die Hefezellen wirkt, dass diese in der ersten Zeit unter der Wirkung dieses Reizes das Gährungsferment in grösserer Menge produciren und die Gährung beschleunigen.

L. Pasteur[2]) hat in einer der Pariser Akademie vorgelegten Note auf die letzten Abhandlungen Liebig's über die Gährung[3]) geantwortet

1) C. Knapp, Annal. der Chemie u. Pharm. CLXIII p. 65; Polyt. Central 1872 p. 1163; Chemic. News 1872 Nr. 656 p. 299.

2) L. Pasteur, Compt. rend. LXXIII. p. 1419, 1424 u. 1427; Chem. Centralbl. 1872 p. 22; Polytechn. Centralbl. 1872 p. 337; Monit. scientif. 1872 361 p. 76.

3) Jahresbericht 1870 p. 413 u. 500.

Wollte er, so äussert er sich, eine eingehende Kritik der Arbeit Liebig's liefern, so müsste er derselben Schritt für Schritt folgen, und dann wäre es wohl nöthig, eine fast eben so lange Abhandlung zu schreiben, wie Liebig. Dazu habe er keine Zeit, sondern er wolle nur auf die beiden hauptsächlichsten Einwürfe eingehen, welche Liebig ihm gemacht habe. Dies thut er, nicht indem er neue Thatsachen beibringt, sondern indem er sich auf seine früheren Arbeiten zurück bezieht. Liebig bestreite, dass man Bierhefe- und Alkoholgährung in einer salzhaltigen Zuckerlösung, in der man eine sehr geringe Menge Hefe vertheilt, erzeugen könne. Für Liebig ist die Gährung eine mit dem Zerfallen der Hefe in Zusammenhang stehende Erscheinung; für Pasteur dagegen hängen die eigentlichen Gährungserscheinungen mit dem Leben der Hefe zusammen. Für die Milchsäuregährung z. B. hat er nachgewiesen, dass in einer Lösung von reinem, krystallisirtem milchsauren Kalk, welcher man etwas phosphorsaures Ammoniak, Magnesia und Kali, sowie geringe Mengen von schwefelsaurem Ammoniak, mit etwas Milchsäure vermengt, zusetzt, nach einigen Tagen die Milchsäure verschwunden, und dafür eine grosse Menge neuer Vibrionen entstanden ist. So lange noch milchsaurer Kalk vorhanden ist, vermehren sich die Vibrionen. Die anderen Fermente verhalten sich ähnlich. Für die Bierhefe ist aber der Nachweis etwas schwieriger, weil andere Organismen interveniren und die Entwickelung der Hefe stören können. Gewisse Infusorien, das Milchsäureferment, verschiedene Mucedineen können sich in der Flüssigkeit entwickeln und die Vermehrung des Alkoholfermentes aufhalten. Dies sind die Schwierigkeiten, welche Liebig hatte, und die er nicht zu heben gewusst hat.

Was die Essiggährung betrifft, so hält Pasteur nach wie vor daran fest, dass dieselbe nur unter Mitwirkung des Essigfermentes *Mycoderma Aceti* vor sich geht; es existire in keinem Lande der Welt ein Tropfen Wein, der nur in Berührung mit Luft sauer werde, ohne dass vorher *Mycoderma Aceti* darin vorhanden gewesen sei. Liebig bestreite dies und führe den Essigbildungsprocess auf eine einfache Oxydation zurück. Er führe u. A. in seiner Abhandlung die Essigfabrik von Riemerschmied[1]), einer der grössten und bestgeführten in Deutschland, an, in welcher der verdünnte Alkohol während des ganzen Betriebes keinen fremden Zusatz erhalte; Hobelspäne, welche in den Essigbildern dieser Fabrik seit 25 und 30 Jahren ununterbrochen in Gebrauch waren, zeigten sich frei von *Mycoderma Aceti*. Dies scheint allerdings für Liebig's Ansicht entscheidend zu sein; denn man begreift nicht die Entstehung einer Pflanze innerhalb einer Flüssigkeit, welche frei von den zu ihrer Ernährung nöthigen Bestandtheilen ist. Ferner habe Liebig bei der Besprechung von Pasteur's Untersuchungen über die Bierhefe in dem ersten Theile seiner Abhandlung hervorgehoben, dass Pasteur Bierhefe, welche schwefelhaltig ist, erzeugt zu haben glaube innerhalb einer Flüssigkeit, welche frei von Schwefel war. Indess täuscht sich Liebig, wie Pasteur meint, in beiden Fällen; die Hefeaschen, welche er (Pasteur) seinen

1) *Jahresbericht 1870 p. 502.*

[redacted]

Lösungen zugesetzt hatte, enthielten Sulfate, und was den verdünnten Alkohol betrifft, so ist derselbe mit gewöhnlichem Wasser verdünnt, welches alle zur Ernährung des *Mycoderma Aceti* nöthigen mineralischen Bestandtheile enthält. Pasteur hält daher seine Ansicht über die Essiggährung aufrecht. Um die Frage zur Entscheidung zu bringen, schlägt er folgendes Mittel vor: Liebig möge von den Mitgliedern der Akademie einige erwählen; in deren Gegenwart wolle Pasteur dann mit Substanzen, die Liebig selbst ihm liefern möge, die beiden Fundamentalversuche, deren Richtigkeit Liebig bestreitet, wiederholen. Er werde in einer Salzlösung so viel Bierhefe, als Liebig vernünftigerweise verlangen könne, erzeugen, doch unter der Bedingung, dass Liebig die Kosten der Versuche trage. Wenn Liebig es wünsche, so wolle er (Pasteur), aber immer unter der genannten Bedingung, sogar einige Kilogramm Vibrionenfleisch erzeugen, dessen Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Fett, Cellulose etc. ganz und gar aus krystallisirten Substanzen und gährungsfähiger organischer Materie entnommen seien. Was die Gegenwart von *Mycoderma Aceti* auf den Hobelspänen der Essigbilder betrifft, so schlägt Pasteur Liebig vor, aus der Fabrik von Riemerschmied einige Späne zu entnehmen, sie schnell zu trocknen und nach Paris an die genannte Commission zu schicken. Er verpflichte sich, den Mitgliedern auf der Oberfläche der Späne die Gegenwart von Mycodermen nachzuweisen.

Es gebe übrigens noch ein einfacheres Mittel, um Liebig von der Wahrheit des letztgenannten Punktes zu überzeugen. Er (Pasteur) habe

[redacted]

Buttersäurehefe erzeugen. Hierzu scheint Fremy die Gegenwart von Keimen, welche aus der Atmosphäre stammen, nicht für nöthig zu halten; die Luft bringe keine Hefekeime in einen gährungsfähigen Zuckersaft, sondern die stickstoffhaltige Substanz des Saftes verwandle sich in Berührung mit der Luft in Hefe. Pasteur erwiederte hierauf und wies die beiden Behauptungen Fremy's, dass das Caseïn bald Alkohol-, bald Milchsäure-, bald Buttersäurehefe hervorbringen könne, und dass bei der Production von Wein der Fruchtsaft selbst in Berührung mit Luft die Hefezellen erzeuge, als irrthümlich zurück.

G. Hüfner[1]) veröffentlichte den ersten Theil einer umfangreichen Arbeit über ungeformte Fermente und deren Wirkungen, über welche erst nach dem vollständigen Erscheinen die Abhandlung referirt werden wird.

J. Dumas[2]) theilte die Ergebnisse seiner Versuche über Fermente von der Art der Diastase mit. Eine Boraxlösung coagulirt die Bierhefe, und die darüber stehende Flüssigkeit vermag Rohrzucker nicht zu invertiren, wie es das Hefewasser thut. Die Boraxlösung löst die albuminösen Membranen, z. B. diejenigen, welche sich vom Eiweiss absondern, wenn man dasselbe im Wasser vertheilt. Diese Lösung hebt die Wirkung des Hefewassers auf den Rohrzucker auf. Bringt man Zuckerwasser und Hefewasser in eine Röhre, und Zuckerwasser, Hefewasser und Boraxlösung in eine zweite Röhre, so giebt die erstere alsbald die Zeichen der Inversion. Die zweite dagegen nicht. Der Borax neutralisirt auch die Wirkung der Synaptase. Die bittern Mandeln enthalten bekanntlich Amygdalin und die süssen Synaptase, welche mit Amygdalin vermischt, Bittermandelöl und Blausäure giebt. Versetzt man einerseits Süssmandelmehl mit reinem Wasser und andererseits mit einer Boraxlösung und fügt beiden Flüssigkeiten Amygdalin hinzu, so wird in der ersten Mischung bald der Geruch nach Bittermandelöl, sowie auch die Gegenwart von Blausäure bemerklich, in der zweiten aber beobachtet man weder das eine noch das andere. Der Borax neutralisirt auch die Wirkung der Diastase, wie Verf. ebenfalls durch Versuche dargethan hat. Endlich stört er die Wirkung des Myrosins. Gepulverter schwarzer Senf, in kaltem Wasser vertheilt, nimmt sehr bald den Geruch nach Senfmehl an. Rührt man ihn aber mit einer Lösung von Borax an, so tritt kein Geruch auf, oder höchstens in so schwachem Grade, wie ihn bereits das Senfmehl selbst besitzt.

Auch in dem Jahre 1872 ist die geistige Gährung und die Natur der Hefe Gegenstand andauernder und animirter Discussionen in der Pariser *Académie des sciences* gewesen. Eine deutsche Besprechung der-

---

1) G. Hüfner, Journ. f. pract. Chemie Bd. V p. 372 u. 385.

2) J. Dumas, Compt. rend. LXXV p. 295; Monit. scientif. 1872 Nr. 369 p. 755, 775; Chemic. News 1872 Nr. 664 p. 82; Chem. Centralblatt 1872 p. 567.

den Angaben Mohr's, in dessen Werke über den Wein. Der Spiritusgehalt in Gewichtsprocenten ward nach dem spec. Gewicht des Destillates, der Traubenzucker mit Kupferlösung bestimmt. Die bei Herstellung des Weinextractes angewandte Temperatur hat 100⁰ nicht überschritten. Andere Chemiker nehmen 120⁰ an, Verf. hält diese Temperatur für zu hoch, als dass sie das Weinextract ohne Zersetzung ertragen könnte [1]).

Die Conservation des Weines durch den Pastriren soll nach den Mittheilungen von de Vergnette-Lamotte [2]) nicht überall sich bewährt haben. Pasteur [3]) fällt über den Frevler de Vergnette in gewohnter Weise her, worauf letzterer [4]) sich seiner Haut wehrt. Pasteur [5]) ist indessen nicht zu beruhigen, so dass Baron Thenard [6]) sich in den Streit mischt und de Vergnette secundirt. Die Weinconservationsfrage ist durch diese Expectorationen [7]) nicht gefördert worden.

Künstliches Altern von Wein (und anderen alkoholischen Flüssigkeiten) wird nach P. Rumine [8]) durch Anwendung von Ozon oder ozonisirter Luft bewerkstelligt [9]).

Literatur.

1) Thudichum and Dupré, A. Treatise of the origin, nature and varieties of Wine. London 1872.

Ein vorzügliches und äusserst vollständiges Werk über Weinproduktion und Weinhandel, das wol werth wäre ins Deutsche übertragen zu werden.

2) Leopold Köller, Vortrag über rationelle Verwerthung der Weinrückstände. Wien 1872. Selbstverlag des Verf's. (Josefstadt; Reitergasse 16).

---

1) Da ein Theil der zu bestimmenden Körper im Weinextracte (Bernsteinsäure und Glycerin) beim Abdampfen mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigt, so ist die Menge des gefundenen Extractes zu gering. Bis zum Auffinden einer genauen Bestimmungsmethode wird man daher ebenso wie beim Bierextracte (V. Griessmayer's Bestimmung des Bierextractes unter „*Bierbrauerei*") dem gefundenen Extractgehalte eine bestimmte Menge (0,1 — 0,2 Proc.?) zuzurechnen haben.
D. Red.

2) Monit. scientif. 1872 p. 404.
3) ibid. p. 407.
4) ibid. p. 408.
5) ibid. p. 410.
6) ibid. p. 411.
7) Später — Monit. scientif. 1872 p. 654 — entbrennt der Streit von

[illegible] mine, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1872

[illegible] n (unter [illegible] n dies. Jahresberichte).

[redacted]

C. *Bierbereitung.*

Die mechanische Malzdarre von R. Overbeck ist zwar Jahresberichte pro 1869 [1]) bereits beschrieben; die damals gegebene schreibung ist aber nicht vollständig und zum Theil undeutlich und desl theilen wir gegenwärtig [2]) eine genauere Beschreibung mit. Die Darre steht aus drei übereinanderliegenden Darrflächen (vergl. Fig. 53 und : der Vordarre *A*, der Mitteldarre *B* und der Unterdarre *C*, ringsum

Fig. 53.

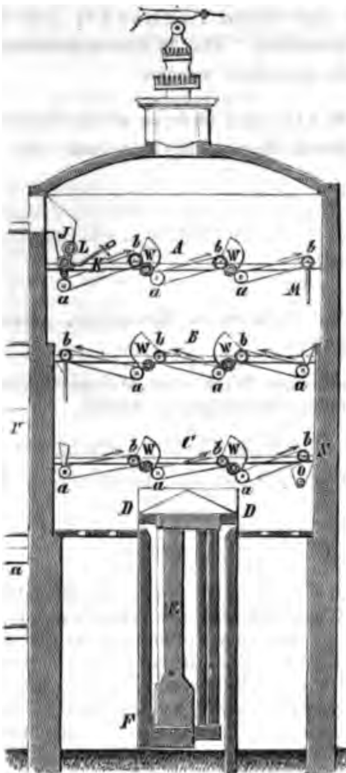
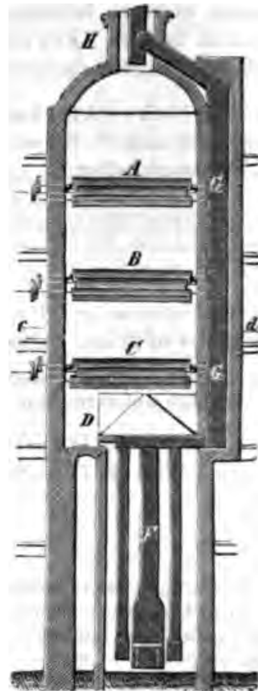


Fig. 54.



schlossen von Mauerwerk und oben mit solchen überwölbt. Unter der Ui darre befindet sich die sogenannte Sau *D* mit gewölbten Fussboden, daru steht der Darrofen *E* nach neuester Construction, mit senkrechtem Röh system für die Beheizung. Die Feuerung des Ofens liegt bei *F*. Der R

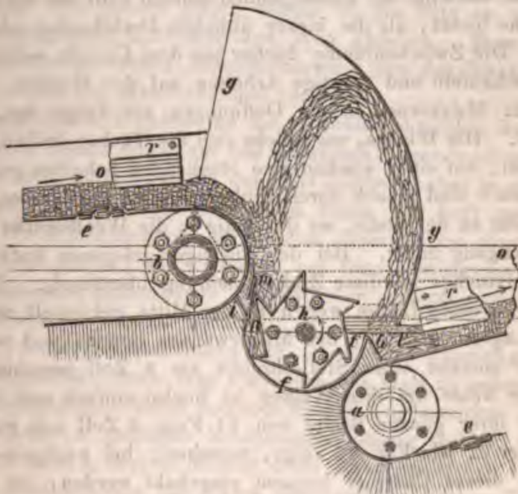
1) Jahresbericht 1869 p. 459.

2) *R.* Overbeck, Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1872 p. 99; P *Centralbl.* 1872 p. 1076.

zieht, aus dem bis in die Sau D hinauf ragenden Sammelkasten tretend, durch den an der einen Längenseite der Darre bis an das Gewölbe in Mauerwerk, von da an in Eisenblech ausgeführten Schornstein G ab. Der letzte, eisenblecherne Theil desselben ist von einem gemauerten Mantel H umgeben, welcher den Schlot zur Abführung der feuchten Luft bildet.

Jede der drei Darrflächen ist zusammengestellt aus drei um je zwei Walzen sich ziehenden endlosen Drahttüchern, auf deren oberer Fläche das zu darrende Malz langsam fortgeht, und zwar in etwas steigender Richtung, indem die Anfangswalzen a eines jeden Darrtuches ungefähr 2 Fuss niedriger gelagert sind, als die Endwalzen b. Die Bewegungsrichtung sämmtlicher Tücher der Mitteldarre ist sonach, wie Fig. 53 auch andeutet, eine der der

Fig. 55.



Tücher der Vor- und Unterdarre entgegengesetzte. Zwischen den Darrtüchern liegen die Wendewerke W, welche das von dem höchsten Punkte eines Tuches herab fallende Malz in weiter unten näher beschriebener Weise wenden und dem nächsten Tuche zuführen. Das Grünmalz wird vermittelst des Zubringewerkes J, eines grossen, nach unten sich verengenden Kastens, in welchem sich drei Stachelwalzen drehen, dem ersten Netze bei K glatt gestrichen aufgegeben, oder vielmehr das Netz Nr. 1 zieht bei seinem langsamen Gange eine glatte, so hohe Schicht Grünmalz aus dem damit gefüllten Zubringekasten, als die beliebige Stellung des an dem Kasten angebrachten Schiebers L gestattet, und führt dann das Malz in der Richtung des Pfeiles weiter, bis es in das erste Wendewerk hinunter fällt; dieses wirft es dem nächsten Netz Nr. 2 zu, welches es nach einer gewissen Zeit in das zweite Wendewerk fallen lässt. Durch letzteres auf das Netz Nr. 3 geworfen und von diesem [illegible] irt, fällt das Malz durch einen mit starkem Leinen

behängten trichterförmigen Kasten M von der Breite des Netzes auf die Mitteldarre, und zwar auf den Anfang des Netzes Nr. 4. Hier geht dieselbe Arbeit vor sich, wie auf der Vordarre, nur in umgekehrter Richtung. Das Malz kommt also zur ersten Wand zurück und fällt vom Netz Nr. 6 hinab auf die Unterdarre. Diese bewegt sich wieder in derselben Richtung, wie die Vordarre, und das Malz gelangt endlich bei N in einen Transporteur O, der es ausgedarrt aus dem Raume entfernt und auf die neben der Darre stehende Putzmühle bringt.

Die Darrtücher sind von eigens für diesen Zweck gefertigtem Geflecht — Stangendrahtgeflecht — und an beiden Seiten mit rechtwinklig umgebogenen, 2½zölligen Rändern zum Schutz gegen das Herabfallen der Malzkörner versehen. Die Webart ist eine solche, dass das Netz unter dem fortdauernden Biegen und Dehnen keineswegs leiden kann, und das Gewebe ist so locker, dass dasselbe der aufsteigenden heissen Luft um die Hälfte mehr Duchgangsfläche bietet, als die bisher üblichen Drahthorden oder gelochten Blechhorden. Die Zwischenräume dürfen aus dem Grunde weiter sein, weil das Treten, Schaufeln und sonstige Arbeiten auf den Horden, welches ein Eindrücken der Malzkörner in die Oeffnungen zur Folge hat, bei dieser Darre wegfällt. Die Walzen, um welche sich die Tücher drehen, sind aus je sieben schmalen, auf einer starken Axe steckenden Scheiben gefertigt; die höher gelegenen b sind jedoch durch Zinkblech ganz geschlossen, damit die heisse Luft nicht an der Stelle, wo das Malz in die Wendewerke fällt, ungehinderten Durchgang findet. Bei den niedriger gelegenen Anfangswalzen a eines jeden Darrtuches ist diese Zinkumkleidung überflüssig. Die Walzen-

[redacted]

Kastens gehen dicht hinter den Netzrändern hinauf, so dass sämmtliches von der oberen Walze fallendes Malz von dem Kasten aufgenommen wird. In dem Kasten drehen sich mit einer Geschwindigkeit von 120 Touren pro Minute und mit einem $^1/_4$zölligen Abstande von demselben die Wendetrommeln *h*. Die Form derselben ist aus Fig. 53—55 deutlich zu ersehen; sie besitzen sechs $1^3/_4$ Zoll vorspringende Schaufelflächen, welche, wie in der Figur angedeutet ist, das herabfallende Malz gegen den Schirmaufsatz *g* empor werfen; dieser giebt vermöge seiner eigenthümlichen Biegung das Malz in gleichmässigen Strichen durch die Oeffnung *l* dem nächsten Darrnetz auf. Ausser dem Blechlappen *i* besitzen die Wendekästen noch ein an Federn angebrachtes, senkrecht gegen das Netz aufsteigendes Blech *m*, welches sich mit einem spitzwinklig umgebogenen, $^1/_2$ Zoll breiten Streifen sanft an das Netz anlehnt. Beim Durchgange des Charniers biegt es sich vermöge seiner Federn *n* etwas ab, legt sich jedoch gleich wieder an das Netz an und versperrt somit der aufsteigenden Luft hier den Weg gänzlich. Etwa sich durchdrückende Malzkörner werden begreiflicherweise von den Blechlappen *i* aufgefangen und fallen der Wendetrommel zu.

Die Arbeit dieser Wendewerke ist in brau-technischer Beziehung eine höchst gelungene, insofern nicht nur das mit seinen Fasern in einander verflochtene Grünmalz vollständig zertheilt, das Malz überhaupt aber in regelmässigen Zeitabschnitten körnerweise gemischt und durch die Luft geworfen wird, sondern auch die Malzschichten sich bis zum letzten Netze ebenso glatt und gleichmässig hoch halten, wie dieselben aus dem Zubringewerke gequollen sind. Die geübtesten Mälzerhände sind bei der grössten Sorgfalt nicht im Stande, eine Darre so exact zu „wenden".

Was die derartige Verdichtung der Darrflächen anbelangt, dass die Heizluft gezwungen ist, ihren Weg nur durch das Malz zu nehmen, so wird dies auf das vollständigste durch folgende Vorrichtung erreicht: Den sämmtlichen aufstehenden $2^1/_2$zölligen Netzrändern entlang stehen, wie Fig. 53 zeigt, die Bordbleche *o*, welche mittelst eines daran genieteten Winkeleisens auf die an der Längenseite der Darre angebrachten starken Trag-Winkeleisen verstellbar aufzuschrauben sind. Nach geschehener Umspannung der Walzen werden diese Bordbleche dicht an die Netzränder heran gerückt und festgeschraubt. Hiermit ist also der Durchzug der Heizluft auch hier schon auf ein Minimum beschränkt; ausserdem greifen aber noch die gleichfalls verstellbaren Blechdächer *r* sanft in die sich auf dem Netze führende Malzschicht ein und hemmen dadurch überhaupt den Durchzug in unmittelbarer Nähe der Aussenränder.

Die Art des Antriebes der Darre ergiebt sich aus Fig. 55. Die Wendewerke, deren Lager mit Korkholz gefüttert sind, werden durch Riemen von aussen getrieben. Von den Netzwalzen erhalten nur die höher gelegenen *b* durch äussere Schnecken und Schneckenräder ihre langsame Bewegung. Die niedrigeren *a* werden durch den riemenartigen Zug des Netzes mitgenommen. Dabei sind die Schneckenräder von solcher Theilung, dass die Vordarre in ca. $2^1/_2$ Stunden, die Mitteldarre in ca. $3^1/_4$ Stunden und die Unterdarre in ca. 4 Stunden abläuft. Diese Verschiedenheit bezweckt eine ziemlich gleich

hohe Malzführung auf allen drei Darren, indem das Volumen des Malzes ungefähr im umgekehrten Zahlenverhältniss beim Trocknen und Dörren abnimmt. Der Darrprocess vollendet sich mithin in nahezu 10 Stunden, und zwar bei folgenden Hitzegraden: unter der Vordarre 33—35⁰ R., unter der Mitteldarre 56—62⁰ R. und in der Sau unter der Unterdarre 64 bis 66⁰ R. Die Leistungsfähigkeit dieser Darre ist eine enorme. Jedes Tuch hat eine mit Malz bedeckte Fläche von nahezu 80 Quadratfuss preuss. Auf dem Darrtuche Nr. 9 liegt das Malz — hier von den Keimen fast gänzlich befreit — in einer Schicht von ca. 3 Zoll, wenn das Zubringewerk auf 4 Zoll Grünmalz (eine Höhe, welche die Darre bequem verarbeitet) gestellt war. Das Darrtuch Nr. 9 giesst mithin $80 \times {}^1/_4 = 20$ Kubikfuss ausgedarrtes Malz alle $1^1/_3$ Stunden aus. Dies repräsentirt per 24 Stunden ein Quantum

$$\text{von } \frac{20 \times 24}{1^1/_3} = 360 \text{ Kubikfuss} = \frac{360{,}9}{16} = 203 \text{ preuss. Scheffel.}$$

Das ablaufende Malz besitzt nur so viel Keime, dass der Scheffel davon ca. 50 Pfd. reines Malz enthält. Die Darre producirt also bei continuirlicher Arbeit per Tag ca. 100 Cent. tadellos ausgedarrtes Malz. Die Produktion kann indessen ohne Risico für das Malz bis auf 130 Cent. gesteigert werden. Dass der Verbrauch an Brennstoff gegen gewöhnliche Darren verhältnissmässig geringer ist, bedarf wohl keines näheren Beweises, da 1) der Betrieb nicht durch Ab- und Aufladen unterbrochen wird; 2) das häufige Oeffnen der Thüren zum Zweck des Wendens wegfällt; 3) die ganze Darrfläche fortwährend gleichmässig bedeckt ist, dieselbe also keine dünner mit Malz be- [redacted]

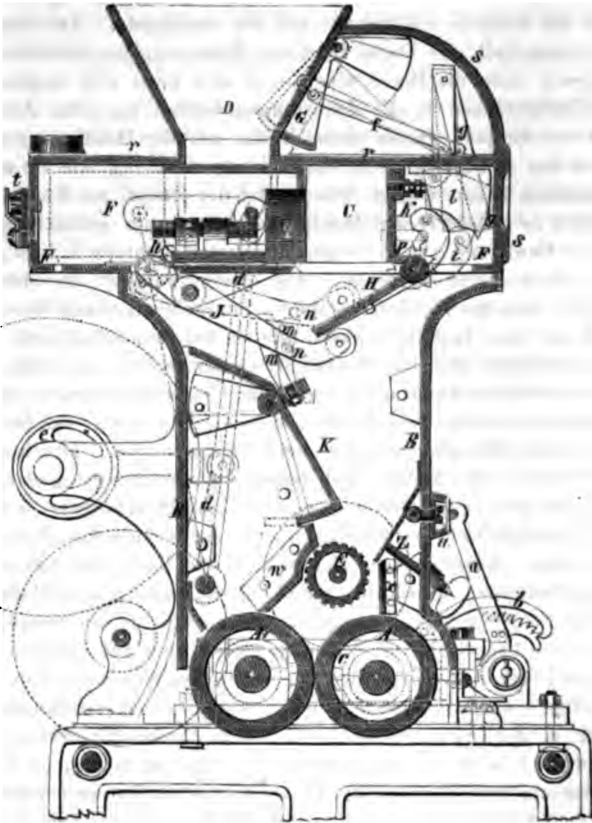
mechanischer Malzdarren sich ihre Aufgabe erschwert und die Kirche ums Dorf getragen haben. Warum wollten sie auch mechanische Malzdarren construiren? Die seitherigen Darren waren ja so übel nicht und leisteten bei richtiger Anlage Vorzügliches nur das Wenden des Malzes war eine missliche Arbeit und auf Erfindung eines mechanischen Wendeapparates kam es an. Dies ist die einfache und richtige Idee, die dem neuen Apparat zu Grunde liegt. Derselbe kann auf jeder viereckigen Darre, wie sie seither gebräuchlich waren, angewendet werden. Es werden nur auf zwei gegenüber liegenden Seiten der Darre längs den Wänden Zahnstangen gelegt und quer darüber ein Haspel. Auf der Axe dieses Haspels sitzen auf beiden Seiten kleine Zahnrädchen, welche in die Zahnstangen eingreifen. Die Flügel des Haspels reichen bis auf die Darrhorde. Der Haspel wird durch den ausserhalb der Darre liegenden Bewegungsmechanismus mittelst Ketten langsam über die Darre hingezogen und muss sich wegen des Eingriffes der Zahnrädchen in die Zahnstangen hierbei um seine Axe drehen. Die Flügel des Haspels greifen dabei in das auf der Horde liegende Malz, schaufeln es um und lassen es in umgekehrter Ordnung wie sie es von der Horde genommen haben wieder fallen. Ist der Haspel am Ende der Darre angekommen, so steuert er den Bewegungsmechanismus selbstthätig um, so dass dieselbe Bewegung nun in entgegengesetzter Richtung erfolgt, und der Haspel das Malz abermals wendet. Die Geschwindigkeit des Mechanismus ist so regulirt, dass das Wenden des Malzes durchschnittlich alle Viertelstunden erfolgt und mit einer Regelmässigkeit, wie sie bei Handarbeit auch nicht annähernd zu erreichen ist. Der Haspel ist so construirt, dass kein Malz unberührt liegen bleiben kann und dasselbe wird so vollkommen auf der ganzen Horde in gleicher Höhe ausgebreitet, dass die Oberfläche des Malzes nach kurzer Arbeit des Haspels eine ganz ebene Fläche bildet. Durch das öftere und exacte Wenden des Malzes wird dasselbe gleichmässiger gedarrt und da gleichzeitig der Durchgang der warmen Luft dadurch erleichtert wird, so bewirkt der mechanische Wendeapparat auch ein schnelleres Abdarren des Malzes, so dass derselbe auch eine wesentliche Zeit- und Brennmaterialersparniss herbeiführt. Es würde zu weit führen, auf alle Einzelheiten in der Construction des Apparates einzugehen. Es genüge hier zu bemerken, dass derselbe in allen Einzelheiten durchdacht, einfach und gut ausgeführt ist und dass alle Schwierigkeiten welche sich der practischen Anwendbarkeit desselben entgegenstellen könnten, von dem Constructeur glücklich überwunden sind.

Reck u. Joachim[1]) liessen sich eine Malzschrotmühle mit Mess- und Zählapparat patentiren. Dieselbe ist in Fig. 56 mit selbstthätigem Messapparate dargestellt. Die Mühle ist in Bayern zur Anwendung im malzaufschlagpflichtigen Betriebe zugelassen. Diese Schrotmühle besteht in ihren Haupttheilen aus den Walzen AA_1, dem Gehäuse B, dem Messkasten C und dem Einschüttkasten D. Die Walzen AA_1 laufen je in einem feststehenden und einem verstellbaren Lager, die auf dem betreffenden Untersatze der Maschine aufgeschraubt sind und auf beiden

1) Deutsche *Industriezeit.* 1872 p. 102; Polyt. Centralbl. 1872 p. 430.

Seiten durch mit Excentern versehene Hebel *a* ausgerückt und durch Sperrhaken *b* in ihrer Lage festgehalten werden, während die Feder stellbare Lager immer an die Stirn des Hebels *a* drückt. Der Betrie von der Walze A_1 auf die Walze *A* mittelst gleicher Räder und von der andern Seite durch zwei Räder auf die Speisewalze *E* übertragen, Förderung durch die stellbare Klappe *z* regulirt werden kann. Die walze *E* ist in dem Gehäuse *B* gelagert, welches aus vier Wänden zus geschraubt und im Ganzen auf den Untersatz oder die Füsse der Schro aufgeschraubt ist. Auf dem Gehäuse *B* befindet sich der Rahmen

Fig. 56.



welchem sich der Messkasten *C* hin- und herschiebt; letzterer erhäl Bewegung durch Hebel *d* zu beiden Seiten. Die Hebel *d* werden a Seite von Excentern *e* und diese mittelst einer zweimaligen Räderüber von der Walze A_1 aus in die zweckentsprechende Bewegung gesetz *Functionen* der einzelnen Klappen etc. lassen sich am besten gleichze *dem Spiele* der Maschine veranschaulichen. Wird Malz in den

geschüttet, so drückt dasselbe eine Klappe *G* nieder und schiebt mit dieser die Stange *F* und den Hebel *g* zurück, so dass der unter dem Hebel *g* stehende Daumen *i* der Ableerklappe frei wird und die Klappe fallen kann. Ist nur noch wenig Malz im Kasten *D* vorhanden, so wird die Klappe G von ihrem Gegengewicht wieder in die vorige Lage gedrückt und es verschliesst die Klappe *H* die Bodenöffnung des Messkastens *C*. Der vor- und zurückgehende Messkasten *C* ertheilt durch eine Nase *h* dem Hebel *I* eine auf- und niedergehende Bewegung, so dass beim Rückgang des Messkastens *C* das kurze Ende des Hebels *I* nieder- und das lange Ende und die auf demselben ruhende Ableerklappe *H* aufwärts gedrückt werden, während beim Vorwärtsgehen, wenn der Messkasten *C* sich wieder gefüllt hat, der Hebel *I* mit seinem langen Ende sich senkt und die Ableerklappe *H* fallen kann, was jedoch erst dann geschieht, wenn der Messkasten *C* genau über der Klappe *H* steht und mit der Schraube *k* die Falle *l* von dem Daumen *i* geschoben und somit die Klappe *H* freigemacht hat. Da es nun vorkommen könnte, dass die Walzen das zugeförderte Malz nicht verarbeiteten, so ist mit der Klappe *K* eine Vorrichtung getroffen, wodurch die Ableerklappe *H* arretirt wird. Wenn nämlich zu viel Malz in dem Raume über der Speisewalze *E* vorhanden ist, so drückt dasselbe vermöge seiner Schwere die Klappe *K* nieder und bringt damit den an derselben befestigten Daumen *m* unter den Stift *n* des Hebels *I*, so dass dieser und die Ableerklappe *H* so lange in ihrer Function gehemmt sind, bis das Gegengewicht der Klappe *K* in Wirkung treten und die Klappe in ihre frühere Stellung zurückgehen kann. Mittelst der beschriebenen Vorrichtungen ist die Maschine befähigt, genau die Menge des geschrotenen Malzes anzugeben, indem bei irgend welcher Unregelmässigkeit die Ableerklappe an ihrer Function verhindert wird und der durch dieselbe von dem Hebelchen *o* und dem Fallhäkchen *p* bewegte Zählapparat nicht weiter zeigt, während die ganze Maschine in ihrem Gang nicht gestört ist. Der Messkasten *C* hält genau 5 Lit. und kann durch ein verstellbares Prisma *q* auf das genannte Maass regulirt werden. Bei etwa vorkommenden schädlichen Unregelmässigkeiten kann man durch die Deckel *r*, *s*, *t* und *u* zu den betreffenden Theilen gelangen, doch sind diese, sowie der Zählapparat am Gehäuse und das Gehäuse am Untersatz derart befestigt, dass von den verschiedenen Befestigungschrauben ein kleiner Theil versiegelt ist, wodurch es unmöglich ist, ohne Verletzung des amtlichen Siegels eine der betreffenden Schrauben und somit die Deckel zu entfernen. Die Quereisen *w* und *x* verhindern ein Entweichen des Malzes über die Walzen, so dass kein Körnchen ungeschroten die Maschine passiren kann. Die beschriebene Schrotmühle wird von der Maschinenfabrik von Reck & Joachim in 4 verschiedenen Grössen geliefert:

Nr. 1 mit Handbetrieb liefert mit 2 Mann stündlich 5,6 bis 6,7 Hectol.	Preis 375 fl.
Nr. 2 für Göpel, Wasser- oder Dampfbetrieb, mit Deckenvorgelege und doppelten Riemenscheiben liefert stündlich 11,25 Hectol.	„ 420 „
Nr. 3 liefert stündlich 18—22$^1/_2$ Hectol.	„ 600 „
Nr. 4 „ „ 33$^3/_4$ Hectol.	„ 800 „

[redacted]

C. Lintner[1]) (in Weihenstephan) beschreibt L. Hacker's **Malzreinigungsmaschine.**

C. P. Matthews[2]) kocht das Wasser, das er zum Maischen des Malzes verwendet, vorher mit Holzkohle (auf 8 Th. Malz 1 Th. Kohle) und filtrirt.

Neubecker und Hinkel[3]) haben einen neuen Vormaisch-Apparat construirt, dessen Eigenthümlichkeiten darin bestehen: 1) dass ohne jede Anwendung von Hand- oder Maschinenarbeit das Malz mit Wasser von jeder Temperatur teigartig hergestellt werden kann, noch bevor es in die Maischhütte gelangt, und zwar zu einer sehr innig vermischten, gleichmässigen Masse ohne alle kleisterige Klumpen, dass somit die Ausbeutung des Zuckergehaltes vollkommen ist; 2) dass mittelst des Apparates in ca. 20 Min. auch jedes Quantum je nach der Grösse des Apparates gemaischt werden kann. Die Herstellung der Würze wird weniger Zeit in Anspruch nehmen, als nach dem seitherigen Verfahren, also Zeit- und Heizmaterial-Ersparniss herbeiführen; 3) dass dicker gemaischt wird und also mehr Wasser zum Nachguss übrig bleibt; 4) werden die Träber besser ausgezogen, so dass bei Bearbeitung eines gleichen Quantums Malz die davon erzeugte Würze bedeutend gehaltreicher wird; 5) der Apparat macht alle üblichen Maischmaschinen überflüssig; die selbstthätige Wirkungsweise des Apparates ersetzt die mechanische Arbeit in der Maischbütte. 6) Der Apparat arbeitet mit solcher Sicherheit, dass auch bei weniger Vorsicht stets ein gutes Resultat erzielt wird.

[redacted]

Toselli[1]) construirte einen dynamischen Refrigerator, der zum Kühlen in der Bierbrauerei und in der Spiritusfabrikation gute Dienste zu leisten verspricht. Wir verweisen auf die Abhandlung.

Albin Warth[2]) liess sich eine Vorrichtung zum Pichen von Bierfässern patentiren.

Anton Urban[3]) stellte Untersuchungen an über die Vertheilung der Diastase im Malz. Man ist daran gewöhnt, bei Maischversuchen das Malzschrot gleichsam als eine homogene Masse zu betrachten. Das Malzkorn, von welchem das Schrot herstammt, ist indess ein Organismus von ziemlich complicirtem anatomischen Baue, und voraussichtlich werden die einzelnen anatomischen Elemente desselben zu dem schliesslichen Resultate beim Maischen in sehr verschiedener Weise beisteuern. Bis jetzt ist hierüber nur sehr wenig bekannt. Man weiss, dass die Würzelchen (Wurzelkeime) des Malzes Diastase enthalten, d. h. die Fähigkeit besitzen, Stärke in Dextrin und Zucker überzuführen, dass hingegen dem Blattkeime diese Fähigkeit abgeht. Mit Blattkeim, Würzelchen und Korn im engeren Sinne ist indess die Anatomie des Malzkornes noch lange nicht abgethan. Ohne auf Details einzugehen, unterscheidet man an dem Malzkorne leicht noch ausserdem als Formelemente: die Hülsen (Spelzen, Fruchtschale, Samenschale), am eigentlichen Korne die charakteristische, durchschnittlich dreifache Lage eigenthümlicher viereckiger Zellen, die vorwiegend Proteïn und Fett führen, und innerhalb derselben den eigentlichen Mehlkörper, die wesentliche Vorrathskammer für das Stärkemehl im Korn, welche von den Botanikern Sameneiweiss genannt wird. Welche Rolle die einzelnen anatomischen Elemente des Malzkornes bei dem sich in der Maische vollziehenden Acte übernehmen, davon hat man bisher so gut wie völlig abstrahirt, obgleich für bestimmte Aufgaben der Praxis der Erfolg wesentlich von einem Einzelgliede der oben aufgezählten Reihe abhängig ist, und eine Einsicht in die specielle Function dieses Einzelgliedes uns am ersten befähigt, ein besonders angestrebtes Ziel zu erreichen. In der äusseren Schicht des Kornes finden wir wesentlich die Nahrung für die Hefe. Versucht man bei der Erzeugung von Kunsthefe zur Erzielung einer ansehnlicheren Waare absichtlich die Kleie fern zu halten, so wird die Hefenzucht matt und artet endlich völlig aus; für manche kranke Hefe ist Kleie ein probates Hausmittel etc. Wo aber ist der eigentliche Sitz der Diastase? Da dieselbe wahrscheinlich stickstoffhaltig ist, so sollte man sie dort am dichtesten vertreten glauben, wo man am meisten Stickstoff im Malzkorn aufgehäuft findet. Dies ist der Fall bei der vorerwähnten dreifachen Zellenlage unmittelbar unter der Fruchtschale; nach dem Inneren des Kornes zu folgen dann Zellen mit immer weniger Proteïnsubstanz und wesentlich mit Stärkemehl gefüllt. Fraas fand in der äusseren Schale des enthülsten Kornes 2,35 Proc. des Kornes an Stickstoff oder 15,02 Proc. an

---

1) Toselli, Mechanic's Magazine 1872 Mai p. 433; Dingl. Journ. CCV p. 28.

2) Albin Warth, Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1871 p. 341; Polyt. Centralbl. 1872 p. 813.

3) Anton Urban, Der bayer. Bierbrauer 1871 Nr. 11; Polyt. Centralblatt 1872 p. 390; *Chem. Centralbl.* 1872 p. 332.

Proteïnsubstanzen, wonach man schliessen könnte, dass das Innere des Kor nahezu stickstofffrei sei, indem jener Gehalt an Proteïnsubstanzen in d Schale mit dem Gesammtgehalte des Kornes an solchen fast genau über kommt. Mouriès wies nach, dass auf der inneren Oberhaut des Getrei kornes die mit warmem Wasser ausziehbaren Proteïnkörper sich finden, wel gleich der Diastase das Stärkemehl in Gummi und Zucker umzuwandeln Stande sind. Hierdurch erklärt man bekanntlich den grossen Vortheil Kleienzusatzes zum Brote, indem die Verdauung durch jene Körper ei wesentlichen Vorschub erhält. Gleichwohl ist es noch immer nicht genau kannt, wie es sich mit der relativen Vertretung der stickstoffhaltigen S stanzen im Inneren des Kornes verhält; noch weniger liegen Aufschlü darüber vor, wie es sich mit der damit in Zusammenhang gebrachten di tischen Wirkung verhält.

Der Verf. hat nun auf seinem Standpunkte als Zymotechniker es un nommen, eine bekannte Gewichtsmenge Malzschrot durch Absieben in im feiner maschigen Sieben in mehrere, und zwar in sechs Nummern zu sond und mit jedem der auf diese Weise in den einzelnen Sieben erhaltenen Rü stände einen Maischversuch durchzuführen, um zu erfahren, welchen Bei das jedesmalige Material zur Verzuckerung und Extractbildung überh liefert, und sodann, in welchem Verhältnisse diese Einzelwirkungen zusam addirt zum Ergebniss des normalen Maischversuches mit demselben Ma stehen. Die erlangten Resultate sind in der folgenden Tabelle zusam gestellt.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
		Ausbeute an Extract		Ausbeute an Zucker		
Sieb, Anzahl der Maschen auf den Centimeter	Rückstand im Siebe Gramm	in Gramm	in Procenten d. Rückstandes im Siebe	in Gramm	in Procenten d. Rückstandes im Siebe	Auf 1 Gew. Theil Zucker kommen Gesammt-Extract
6,2	31,5	7,620	24,19	3,626	11,51	2,10
8,0	12,4	5,870	47,34	2,172	17,52	2,70
11,9	19,6	12,010	61,32	4,851	24,75	2,45
15,4	8,3	5,415	65,24	2,532	30,81	2,12
34,0	11,0	7,494	68,13	2,893	35,39	1,92
Durch das Sieb	18,0	14,076	78,20	6,755	37,53	2,08
Summa	100,8	52,494		23,829		2,20
Normal gemaischt	100	60,68		28,66		2,12

Es stand zu erwarten, dass die Extractausbeute aus den von dem gröbsten Siebe noch zurückgehaltenen Hülsen verhältnissmässig gering sein werde; dies bestätigt die Tabelle, nach welcher die Extractausbeute aus diesem Material nur 24,19 Proc. desselben betrug. Dagegen ist auch in dem gegenwärtigen Versuche das Verhältniss zwischen Zucker und Gesammtextract bemerkenswerther Weise dasselbe, wie beim normalen Maischen desselben Malzes ohne Sonderung durch das Sieb. Für die feineren Schrotnummern, wie sie bei der successiven Passage durch die engeren Siebe erhalten wurden, nahm auch die procentische Extractausbeute gleichmässig zu, so dass sie schon bei dem Rückstande, der auf dem dritten Siebe verblieb, die Ausbeute bei normalem Maischen (60,68 Proc.) um etwas überstieg. Die noch feineren Schrotnummern übertrafen die normale Ausbeute sehr beträchtlich, und zwar der Art, dass aus dem feinen Mehle, welches noch durch das engst gestellte Sieb (34 Maschen auf den laufenden Centimeter) hindurch ging, eine Extractausbeute von 78,2 Proc. des eingemaischten Materials gewonnen wurde. Die Rubrik 7 führt uns noch das interessante Factum vor Augen, dass aus den Schrotnummern, die auf dem zweit- und drittgrössten Siebe verblieben und als Gemengtheil wesentlich die Schicht des Kornes mit den viereckigen, protein- und fettführenden Zellen enthielt, eine im Verhälniss zur Ausbeute an Zucker wesentlich grössere Extractmenge — auf 1 Gewichtstheil Zucker resp. 2,7 und 2,45 Gewichtstheile Extract — gewonnen wurde. Addirt man die aus den einzelnen Schrotnummern erhaltenen Extract- und Zuckermengen, ausgedrückt in Procenten des ganzen, nicht abgesiebten Malzschrotes (Rubrik 3 und 5 der Tabelle), so gelangt man zu einer kleineren Ausbeute an Extract und Zucker, als im normalen Maischversuche, nämlich statt 60,68 nur 52,494 Gesammtextract, mit nur 23,829 statt der normalen 28,66 Proc. Zucker. Extract und Zucker sind also nahezu in demselben Verhältniss hinter dem Ergebnisse des normalen Maischversuches zurückgeblieben, in welchem sie sich eben in der normalen Würze fanden. Diese Verminderung an Extract und Zucker in Folge der beschriebenen partiellen Vermaischung des Malzschrotes als einzelne Nummern, wie sie das Absieben lieferte, beweist noch, dass die im Korne verschieden vertheilte Diastase sich in einer Schicht in einem gewissen Ueberschusse vorfindet, der beim Maischen des nicht durch ein Sieb geschiedenen Schrotes den diastaseärmeren Partien bei der Extractbildung und Saccharifikation zu gute kommt, während er beim Vermaischen der einzelnen gesonderten Schrotnummern unausgenutzt bleibt. Es gehen in solcher Weise für unser Beispiel

$$\frac{100 \cdot (60{,}68 - 52{,}494)}{60{,}68} = 13{,}5$$ Proc. der verzuckernden Gesammtarbeit

des normalen Malzschrotes in der Summe sämmtlicher Partialwürzen verloren.

W. Neuffer[1]) stellte Versuche an über die **Wirkung der Gerstenmalz-Diastase auf Maisstärke**. Der Verf. begann mit der Extractbestimmung des in den Versuchen verwandten Malzes. Hundert Gramm lufttrockenen Malzes ergaben bei einem Wassergehalte von 6,5 Pro-

1) W. Neuffer, *Bayer. Bierbrauer* 1872 Nr. 8 p. 121.

centen 68,65 Grm. Gesammtextract, von welchem alsdann, gemäss einer weiteren Zuckerbestimmung, 30,01 Grm. auf den bei normalem Maischen gebildeten Zucker trafen. Es wurden nun zur Feststellung der extractificirenden und verzuckernden Wirkung dieses Malzes, oder der darin enthaltenen disponibeln Diastase, auf Maisstärke 10 Grm. desselben in der vorliegenden Versuchsreihe mit steigenden Mengen, resp. zehn, zwanzig und dreissig Grammen Maisstärke von 84 Procenten Trockengehalt, unter sonst ganz gleicher Behandlung, zwei Stunden lang der Verzuckerungstemperatur ausgesetzt und dabei die nachfolgend mitgetheilten Ergebnisse erzielt.

α) Zehn Grm. lufttrockenes Malz mit zehn Grammen lufttrockener Maisstärke gemaischt ergaben eine Gesammtextract-Ausbeute von 15,08 Grm., worunter sich 7,58 Grm. Zucker fanden. Zu dieser Gesammtausbeute aus der Beschickungsmischung betheiligten sich nach dem eingangs Mitgetheilten die zehn Grm. Malz mit 6,865 Grm., sodass auf Rechnung der zehn Grm. Maisstärke 15,208 — 6,85 = 7,343 Grm. Extract kamen. Ausserdem fanden sich in dem aus dem Gemenge von Malz und Maisstärke erhaltenen Extract unter den 7,58 Grm. Zucker 7,58 — 3,001 = 4,579 Grm. von dem Maismehl herrührend. Alles berechnet auf die lufttrockenen Materialien, wie sie im Versuche zur Verwendung kamen.

β) Abermals zehn Grm. Malz wurden mit Maismehl, aber diesmal mit zwanzig Grammen desselben, wie zuvor gemaischt. Es resultirte eine Extractausbeute von 23,48 Grammen im Gesammtbetrage. Zieht man hiervon die im vorigen Versuche erhaltene Extractmenge ab, so findet man diejenige, welche von den zehn Grammen Maisstärke stammt, welche die Beschickung dieses Versuches mehr enthielt, als die des vorigen. Man hat also für die Ausbeute aus den zweiten zehn Grammen Maisstärke: 23,480 — 15,208 = 8,272 Grm. Extract, während im ersten Versuche dieselbe Menge Maisstärke nur 7,343 Grm. Extract lieferte. Ausserdem betrug die Zuckerausbeute in diesem Versuche insgesammt 11,590 Grm., hiervon abgezogen die im vorigen Versuche erhaltene Zuckermenge, ergiebt sich diejenige, welche aus den zweiten zehn Grammen Maisstärke entstand, zu 11,59 — 7,58 = 4,01 Grammen; wogegen die aus derselben Menge Maismehl erhaltene Zuckerausbeute des ersten Versuches 4,579 Gramm betrug. Die Extractausbeute aus den zweiten zehn Grammen Maismehl war also grösser als aus den ersten, dagegen stand die Zuckermenge, welche die zweiten zehn Gramm Maismehl lieferten, hinter derjenigen der ersten zehn Gramme zurück.

γ) Wieder zehn Grm. Malz, aber diesmal mit dreissig Grm. Maismehl eingemaischt. Gesammtausbeute an Extract gleich 31,16. Gesammtzuckermenge 12,656 Grm. Das heisst, von den dritten zehn Grammen Maismehl wurden 31,16 — 23,48 = 7,68 Grm. Extract, und unter diesen nur 12,656 11,590 = 1,066 Grm. Zucker gewonnen. Die Ausbeute an Zucker war also in diesem Versuche ganz beträchtlich zurückgefallen, während die Gesammtextract-Ausbeute aus den dritten zehn Grammen Maismehl nur so wenig zurückging, dass sie noch immer diejenige aus den ersten zehn Grammen überstieg. Folgender Ueberblick ist geeignet, die Sache klar darzulegen.

		Extract.	Zucker.
Erstes Dekagramm Maisstärke	je 8,4 Trockensubst.	7,343	4,57 Gramm
Zweites ,, ,,	je 8,4 Trockensubst.	7,680	1,066 ,,
Drittes ,, ,,	je 8,4 Trockensubst.	8,272	4,01 ,,
Ein Dekagramm Malz, 9,35 Gr. Trockensubst. . .		6,865	3,001 ,,

Diese wenigen Daten gestatten bereits eine rechnerische Anwendung für die Brauerei unter Maisstärkezusatz und die Branntweinerzeugung aus Mais, für welche, die Rentabilitätsfrage anlangend, man indess die Preise der betreffenden Materialien im Einzelnfalle in Anschlag bringen müsste. Wie man sieht, giebt im Allgemeinen die lufttrockene Maisstärke, mit dem Malze verglichen, eine grössere Ausbeute an Extract sowohl, als an Zucker. Abgesehen von der Kostenfrage ergeben die obigen Versuche noch, dass es bezüglich der Extractausbeute ein gewisses Maximum unter den Mischungen von Malz und Maisstärke giebt, und dass dieses in der Gegend des Verhältnisses von zwei Gewichtstheilen Maisstärke auf ein Gewichtstheil Malz liegt. Zu Gunsten der grössten Zuckerausbeute müsste man hingegen im Maisstärke-Zusatz noch hinter diesem letzten Verhältnisse zurückbleiben.

Um die erhaltenen Daten noch leichter vergleichbar mit verwandten Bestimmungen zu machen, schaltet Verf. weiter die resp. Ausbeuten an Extract und Zucker aus 100 Gewichtstheilen Trockensubstanz an Malz und Maisstärke hier ein. Es ergiebt sich hierfür folgender Ueberblick:

		Extract.	Zucker.
Aus 100 Gewichtstheilen Malz-Trockensubstanz		73,42	32,36.
Aus 100 Gewichtstheilen Maisstärke	im ersten Rayon . .	87,38	54,40.
	,, zweiten ,, . .	98,48	47,74.
	,, dritten ,, . .	91,43	12,70.

In welchem Bilde das Wachsen und Fallen der Extract- und Zuckerausbeute im Zusammenhange mit der relativen Menge Maisstärke, die dem Malze gegenübersteht, leicht zu verfolgen ist. Für die Extractausbeute liegt das Maximum in der Gegend des zweiten, für die Zuckerausbeute in der des ersten Rayons. Nach noch einer anderen Richtung dürften diese Versuche ein besonderes Interesse haben. Es ist dieses die so vielfach discutirte Frage nach dem Verhältnisse, in welchem sich Dextrin und Zucker beim Maischen bilden. Nimmt man dabei, wie auch von anderer Seite vielfach schon geschehen, die entstandene Zuckermenge als Einheit, d. h. fragt man sich, wie viel Nichtzucker (im Allgemeinen also Dextrin oder dextrinartige Substanzen, Proteinkörper und Salze zusammen) in dem Extract auf ein Gewichtstheil Zucker kommen, so findet man:

	Im Malzextract . .	$\frac{1\,(6,865-3,011)}{3,011} = 1,279$	Gewichtstheile Nichtzucker auf 1 Gew.-theil Zucker.
Im Maisstärke-Extract	erster Rayon . . .	$\frac{1\,(8,34-4,57)}{4,57} = 0,825$	
	zweiter Rayon . . .	$\frac{1\,(8,27-4,01)}{4,01} = 1,065$	
	dritter Rayon . . .	$\frac{1\,(7,68-1,07)}{1,07} = 6,178$	

Nach diesen Ergebnissen kann offenbar nicht von einem constanten Verhältnisse zwischen Zucker und Dextrin in der Maischwürze, wie es in den letzten Jahren beliebt geworden ist, die Rede sein; hingegen wird es darnach wahrscheinlich, dass auch im Gerstenmalze, je nach Umständen, sich ähnlich wie in unseren obigen künstlichen Mischungen ein gewisser Ueberschuss oder Mangel an Stärkemehl vorfinden kann und aus diesem Verhältnisse dürften sich oft die Abweichungen erklären, welche man unter den verschiedenen Malzen sowohl der Extractausbeute, als namentlich dem Verhältnisse zwischen Extract und Zucker nach findet. Man hätte hiernach die betreffenden Malze so zu sagen als eine Mischung eines idealen Malzes, das sich in sich selbst beim Maischen völlig ausnützt, mit Stärkemehl, resp. einem vorliegenden Mangel an solchem, zu betrachten.

Georg Ebert[1]) stellte Versuche an über Reismalz. Um einen Vergleich zwischen Gerstenmalz und dem seit einiger Zeit im Handel vorkommenden Reismalz anstellen zu können, wurde der Verf. veranlasst, Reismalz selbst darzustellen; zu welchem Zwecke indischer und italienischer Reis diente. Der indische Reis konnte nur zu Vorversuchen im ganz Kleinen benützt werden, da nur ein geringer Theil noch mit Hülsen versehen und keimungsfähig war. Dieser Reis, welcher aus Rangoon war, wird zwischen dem 15. und 31. Januar geerntet und kommt dann in Booten aus dem Innern mit der Hülse nach Rangoon, wo er in grossen Dampfmühlen der Art enthülst wird, dass $^4/_5$ ohne und $^1/_5$ mit Hülse in die Schiffe, die nach Europa gehen, verladen werden können. Man enthülst deshalb den Reis nicht vollkommen, weil er sich sonst im Schiffsraume sehr stark erhitzt und gelb und braun ankommen würde. Seine Verpackung geschieht in Säcken von 95 Kilo Inhalt. Vom italienischen Reis dagegen war kein Korn enthülst und überhaupt war derselbe sehr gleichmässig. Während der indische Reis der länglichen Sorte angehörte, war der letztere rund und voll. Vom mit Hülsen versehenen indischen Reis wogen

1000 Körner	28,892 Gramm
bei einem Feuchtigkeitsgehalte von . .	14,96 Proc. Wasser.
Vom italienischen Reis wogen 1000 Körner	33,306 Gramm
bei einem Wassergehalte von	17,64 Proc.

Um nun aus dem italienischen Reis eine grössere Menge Malz zu erhalten, wurde derselbe, wie bei der Malzbereitung aus Gerste, eingeweicht und wachsen gelassen. Nach einer 60stündigen Weiche und etwas Nachweiche bei einer Temperatur von 12° C. glaubte Verf. annehmen zu müssen, dass der Reis genug Weiche habe und gab ihn nun auf eine kleine Tenne. Nach achttägigem Liegen und häufigem Wenden fing er an recht kräftig zu spitzen und verbreitete bald einen angenehmen Geruch nach Aepfeln. Da diese Versuche im Juni ausgeführt wurden, so war es nöthig, den Reis täglich mit ein wenig Wasser zu bespritzen, damit er nicht zu sehr austrockne, ausserdem ist es ja bekannt, dass Reis zu seinem Wachsthum einen nicht unbe-

1) Georg Ebert, Bayer. Bierbrauer 1872 Nr. 8 p. 118.

entenden Grad von Feuchtigkeit liebt. Nach achtzehntägiger Keimdauer eigte das Korn die richtige Auflösung und es wurde das Malz getrocknet, edarrt und von den Keimen befreit. Das etwas gelagerte Reismalz wurde ann zerkleinert und wie gewöhnlich eingemaischt; es verhielt sich hier wie erstenmalz, indem die Mischung bald dünnflüssig wurde und zuletzt eine Würze ergab, welche, auf lufttrockenes Malz berechnet, enthielt:

Extract	55,23 Proc.,
darin Zucker	17,87 Proc.,
Dextrin, Protein und Salze .	37,36 Proc.,
auf Trockensubstanz berechnet	61,95 Proc. Extract.

Anders jedoch zeigte sich ein mit Hülsentheilen vermischtes Mehl, elches im Handel unter dem Namen „Reismalz" zu haben war. Als an davon eine Probe, wie bei dem von dem Verf. selbst bereiteten Reisalz, einmaischte, erhielt man nur einen homogenen Kleister, eine Verüssigung trat durchaus nicht ein. Das fragliche Mehl dann unter dem Mikroope betrachtet zeigte zwar Reisstärke, wovon einzelne Körner eine Aufellung erlitten hatten, aber sonst keine Unterschiede vom gewöhnlichen eismehl. Nach Allem war dieses sogenannte Reismalz nichts Anderes, als emahlener unenthülster Reis, der vielleicht vor dem Mahlen eine Anfeuchtung ad Trocknung erfahren hat. Es versteht sich von selbst, dass dieses fragche Reismalz des Handels ohne Mitanwendung von Gerstenmalz nicht verrbeitet werden kann. Eine Mischung, bestehend aus $^1/_3$ dieses sogenannten eismalzes mit $^2/_3$ Gerstenmalz ergab an Extract 69,60 Proc.

Eine Extractbestimmung von einer Mischung des von dem Verf. bereiteten Reismalzes und Wiener Gerstenmalzes zu gleichen Theilen ergab:

lufttrocken	66,30 Proc. Extract,
darin Zucker	29,92 Proc.,
Dextrin, Protein und Salze .	36,38 Proc.,
auf Trockensubstanz berechnet	79,60 Proc. Extract.

Da Reis-Malz für sich allein ohnehin kaum zur Bierfabrikation angeendet werden wird und werden kann, so ist kein Grund vorhanden, warum an Reismalz bereiten soll, da ja Reismehl, wenn es nicht in zu grossen uantitäten verwendet wird, dieselben Dienste leistet und billiger zu stehen ommt. Wird Mehl aus enthülstem Reis verwendet, so ist bekanntlich vor llem darauf zu sehen, dass die Stärkekörner desselben möglichst aufgechlossen werden. Die besten Resultate erhielt Verf., wenn er in einer besondern Pfanne das Wasser zum Kochen erhitzte und dann das mit Wasser einer milchigen Flüssigkeit angerührte Reismehl in ersteres einrührte. en heissen Reiskleister bringt man hierauf mit Berücksichtigung der passenen Temperatur unter Aufmaischen zu dem Gerstenmalz im Maischbottich. in gutes Resultat liefert auch die Methode, das feingemahlene Reismehl der rsten Dickmaische in der Pfanne zuzusetzen, die Mischung langsam zum ochen zu erhitzen und sonst wie gewöhnlich zu verfahren. Das Verhältniss es Reismehls zum Gerstenmalz war 1 : 6 und 1 : 5; bei letzterem wurde eschnittenes Haferstroh als *Mitfiltrum* angewendet. Wird enthülster Reis

Nach diesen Ergebnissen kann offenbar nicht von einem constante[n] Verhältnisse zwischen Zucker und Dextrin in der Maischwürze, wie es in de[n] letzten Jahren beliebt geworden ist, die Rede sein; hingegen wird es dar[-] nach wahrscheinlich, dass auch im Gerstenmalze, je nach Umständen, sic[h] ähnlich wie in unseren obigen künstlichen Mischungen ein gewisser Ueber[-] schuss oder Mangel an Stärkemehl vorfinden kann und aus diesem Verhält[-] nisse dürften sich oft die Abweichungen erklären, welche man unter den ver[-] schiedenen Malzen sowohl der Extractausbeute, als namentlich dem Verhält[-] nisse zwischen Extract und Zucker nach findet. Man hätte hiernach die be[-] treffenden Malze so zu sagen als eine Mischung eines idealen Malzes, da[s] sich in sich selbst beim Maischen völlig ausnützt, mit Stärkemehl, resp. einem vorliegenden Mangel an solchem, zu betrachten.

Georg Ebert[1]) stellte Versuche an über Reismalz. Um einen Vergleich zwischen Gerstenmalz und dem seit einiger Zeit im Handel vor[-] kommenden Reismalz anstellen zu können, wurde der Verf. veranlasst, Reis[-] malz selbst darzustellen; zu welchem Zwecke indischer und italienische[r] Reis diente. Der indische Reis konnte nur zu Vorversuchen im ganz Kleine[n] benützt werden, da nur ein geringer Theil noch mit Hülsen versehen und keimungsfähig war. Dieser Reis, welcher aus Rangoon war, wird zwische[n] dem 15. und 31. Januar geerntet und kommt dann in Booten aus dem Innern mit der Hülse nach Rangoon, wo er in grossen Dampfmühlen de[r] Art enthülst wird, dass $^4/_5$ ohne und $^1/_5$ mit Hülse in die Schiffe, die nach Europa gehen, verladen werden können. Man enthülst deshalb den Reis nicht vollkommen, weil er sich sonst im Schiffsraume sehr stark erhitzt und gelb und braun ankommen würde. Seine Verpackung geschieht in Säcken von 95 Kilo Inhalt. Vom italienischen Reis dagegen war kein Korn enthülst und überhaupt war derselbe sehr gleichmässig. Während der indische Reis der länglichen Sorte angehörte, war der letztere rund und voll. Vom mit Hülsen versehenen indischen Reis wogen

1000 Körner	28,892 Gramm
bei einem Feuchtigkeitsgehalte von . .	14,96 Proc. Wasser.
Vom italienischen Reis wogen 1000 Körner	33,306 Gramm
bei einem Wassergehalte von	17,64 Proc.

Um nun aus dem italienischen Reis eine grössere Menge Malz zu er[-] halten, wurde derselbe, wie bei der Malzbereitung aus Gerste, eingeweicht und wachsen gelassen. Nach einer 60stündigen Weiche und etwas Nach[-] weiche bei einer Temperatur von 12° C. glaubte Verf. annehmen zu müssen, dass der Reis genug Weiche habe und gab ihn nun auf eine kleine Tenne. Nach achttägigem Liegen und häufigem Wenden fing er an recht kräftig zu spitzen und verbreitete bald einen angenehmen Geruch nach Aepfeln. Da diese Versuche im Juni ausgeführt wurden, so war es nöthig, den Reis täglich mit ein wenig Wasser zu bespritzen, damit er nicht zu sehr austrockne, ausser[-] dem ist es ja bekannt, dass Reis zu seinem Wachsthum einen nicht unbe[-]

1) Georg Ebert, Bayer. Bierbrauer 1872 Nr. 8 p. 118.

deutenden Grad von Feuchtigkeit liebt. Nach achtzehntägiger Keimdauer zeigte das Korn die richtige Auflösung und es wurde das Malz getrocknet, gedarrt und von den Keimen befreit. Das etwas gelagerte Reismalz wurde dann zerkleinert und wie gewöhnlich eingemaischt; es verhielt sich hier wie Gerstenmalz, indem die Mischung bald dünnflüssig wurde und zuletzt eine Würze ergab, welche, auf lufttrockenes Malz berechnet, enthielt:

Extract	55,23 Proc.,
darin Zucker	17,87 Proc.,
Dextrin, Proteïn und Salze .	37,36 Proc.,
auf Trockensubstanz berechnet	61,95 Proc. Extract.

Anders jedoch zeigte sich ein mit Hülsentheilen vermischtes Mehl, welches im Handel unter dem Namen „Reismalz" zu haben war. Als man davon eine Probe, wie bei dem von dem Verf. selbst bereiteten Reismalz, einmaischte, erhielt man nur einen homogenen Kleister, eine Verflüssigung trat durchaus nicht ein. Das fragliche Mehl dann unter dem Mikroscope betrachtet zeigte zwar Reisstärke, wovon einzelne Körner eine Aufquellung erlitten hatten, aber sonst keine Unterschiede vom gewöhnlichen Reismehl. Nach Allem war dieses sogenannte Reismalz nichts Anderes, als gemahlener unenthülster Reis, der vielleicht vor dem Mahlen eine Anfeuchtung und Trocknung erfahren hat. Es versteht sich von selbst, dass dieses fragliche Reismalz des Handels ohne Mitanwendung von Gerstenmalz nicht verarbeitet werden kann. Eine Mischung, bestehend aus $^1/_3$ dieses sogenannten Reismalzes mit $^2/_3$ Gerstenmalz ergab an Extract 69,60 Proc.

Eine Extractbestimmung von einer Mischung des von dem Verf. bereiteten Reismalzes und Wiener Gerstenmalzes zu gleichen Theilen ergab:

lufttrocken	66,30 Proc. Extract,
darin Zucker	29,92 Proc.,
Dextrin, Proteïn und Salze .	36,38 Proc.,
auf Trockensubstanz berechnet	79,60 Proc. Extract.

Da Reis-Malz für sich allein ohnehin kaum zur Bierfabrikation angewendet werden wird und werden kann, so ist kein Grund vorhanden, warum man Reismalz bereiten soll, da ja Reismehl, wenn es nicht in zu grossen Quantitäten verwendet wird, dieselben Dienste leistet und billiger zu stehen kommt. Wird Mehl aus enthülstem Reis verwendet, so ist bekanntlich vor Allem darauf zu sehen, dass die Stärkekörner desselben möglichst aufgeschlossen werden. Die besten Resultate erhielt Verf., wenn er in einer besondern Pfanne das Wasser zum Kochen erhitzte und dann das mit Wasser zu einer milchigen Flüssigkeit angerührte Reismehl in ersteres einrührte. Den heissen Reiskleister bringt man hierauf mit Berücksichtigung der passenden Temperatur unter Aufmaischen zu dem Gerstenmalz im Maischbottich. Ein gutes Resultat liefert auch die Methode, das feingemahlene Reismehl der ersten Dickmaische in der Pfanne zuzusetzen, die Mischung langsam zum Kochen zu erhitzen und sonst wie gewöhnlich zu verfahren. Das Verhältniss des Reismehls zum Gerstenmalz war 1 : 6 und 1 : 5; bei letzterem wurde geschnittenes Haferstroh als *Mitfiltrum* angewendet. Wird enthülster Reis

zeigten auch hier die Nüancen Rosa und Violett, dann erst farblos. Die unterdessen stehen gebliebenen Stärkelösungen zeigten am achten Tage folgende Reactionen: Nr. 1 und 2 verhielten sich gegen Jodzusatz noch, wie am ersten Tage; Nr. 3 und 4 hingegen wurden kirschroth und bei überschüssigem Jod braun. Die Stärkelösung Nr. 2 ging erst nach Verlauf von 14 Tagen in das Stadium der violetten und dann kirschrothen Reaction über, während die Stärkelösung Nr. 1 drei Wochen lang ihre schöne blaue Reaction ohne irgend eine Nüance zeigte und am 22. Tage ganz plötzlich keine blaue, sondern nur violette Reaction gab. Schliesslich zeigte ein Zusatz von Jod keine Färbung. Der Verf. schliesst aus diesen Versuchen, dass die Stärke unter dem Einfluss von Dextrin in solches übergeführt wird, und dass Weingeist conservirend auf Stärke, ja sogar reducirend auf Dextrin[1]) wirkt.

Der Verf. giebt ferner noch den Nachweis, dass die Dextrinstärke, welche, mit Jodlösung versetzt, kirschroth, mit überschüssigem Jod braun wird, wirklich noch Stärke enthält. Er liess eine Mischung, bestehend aus 250 Kbcm. der reinen Stärkelösung Nr. 1 und 250 Kbcm. schwacher Dextrinlösung (10 Kbcm. reiner Dextrinlösung von 1,0439 spec. Gew. und 240 Kbcm. Wasser), stehen, bis die gewünschte Reaction eintrat. Die frische Mischung wurde auf Jodzusatz schön blau und zeigte erst nach einigen Stunden beim Entfärben die violette Nüance. Am zweiten Tage erzeugte Jodlösung die violette, dann die blaue und im Ueberschuss die schwarze Reaction. Am dritten Tage entstand durch Jodlösung nur Kirschroth und im Ueberschuss Braun. Es war also nach Verlauf von zwei Mal 24 Stunden das fragliche Stadium eingetreten, und ein dem Dextrin II und III von Mulder, sowie dem Dextrin II von Griessmeyer analoges Präparat erlangt. 250 Kbcm. der Mischung, in der nachstehend beim Bier angegebenen Weise der Untersuchung auf Stärke unterworfen, zeigten auf Jodzusatz die schönste blaue Jodstärke-Reaction, und es waren zur Sättigung des die Stärke schliesslich enthaltenden Filtrates bis zur Grünfärbung 2,2 Kbcm. der zweifach verdünnten Jodlösung nöthig. Die andere Hälfte (250 Kbcm.) der Mischung liess der Verf. noch stehen, bis gar keine Färbung mehr durch Jodlösung, ausser der der sehr verdünnten Jodlösung selbst eigenen Farbe Gelb, auftrat, was nach weiteren zwei Mal 24 Stunden erreicht war. Auch dieses Präparat führte bei der Untersuchung auf Stärke zur deutlichen Jodstärke-Reaction, und es waren zur Sättigung ebenfalls 2,2 Kbcm. der verdünnten Jodlösung nöthig. Hiermit glaubt der Verf. klar nachgewiesen zu haben, dass ein Dextrin nicht roth oder braun auf Zusatz von Jod reagirt, sondern dass diese Reaction nur von der Gegenwart der Stärke herrührt, und dass Mulder unter Dextrin I und II es lediglich mit stärkehaltigen Dextrinpräparaten zu thun hatte. Auch das Glycerin besitzt die Eigenschaft, die blaue Jodstärke zu entfärben und unter Umständen die rothe und violette Nüance hervorzurufen, jedoch in schwächerem Maasse als das Dextrin.

1) Eine Dextrin-Ausscheidung, welche über ein Jahr lang mit dem Weingeist stehen geblieben war, war vollständig in Stärke zurückgeführt worden und zeigte auch nicht einmal eine Spur der Nüancen auf Jodzusatz.

[redacted]

Dieser Gegenstand wurde 1871 auch von V. Griessmayer[1]) bearsitet, und derselbe nimmt zwei Arten von Dextrin an, nämlich Dextrin I, elches durch Jod geröthet wird, und Dextrin II, welches mit Jod farblos leibt. Der Verf. kann sich aber, da mit einer und derselben Dextrinlösung, nach der Beschaffenheit der verwendeten Stärkelösung, einmal die Färbung nd Entfärbung der Jodstärke ohne irgend eine Nüance vor sich geht, das ndere Mal mannigfache Nüancen auftreten, mit der Annahme eines Dextrins II icht einigen, sondern nimmt an, dass die auftretenden Nüancen durch eine [odifikation der Stärke, welche in Verbindung mit Dextrin auf Jodzusatz oth, mit überschüssigem Jod braun reagirt und allerdings den Uebergang ur Dextrinbildung charakterisirt, bedingt werden. Er nennt diese Modifiation, da sie, wie weiterhin nachgewiesen wird, noch Stärke enthält, extrinstärke.

Behufs der Darstellung von reinem Dextrin wurde gewöhnliche Malzürze im Wasserbade zur Syrupconsistenz eingedampft, mit dem Zwölffachen res Volumens Weingeist gefällt, und der Niederschlag nach Entfernung der eingeistigen Zuckerlösung mit kaltem Wasser wieder aufgelöst. Es löste ich fast Alles auf, und die etwas trübe Lösung wurde filtrirt[2]). Das Filtrat urde noch öfters mit Weingeist gefällt, indem man den Niederschlag jedesmal n wenig Wasser auflöste, um das Eindampfen zu umgehen. Nach zehnmaliger Viederholung dieser Operation erhielt der Verf. ein Dextrin, welches völlig rei von Stärke war, und in welchem Kupferlösung nur noch Spuren von ucker anzeigte. Das Filter mit dem geringen unlöslichen Antheil der ersten rüben Dextrinlösung war inzwischen durch Auswaschen mit kaltem Wasser on Dextrin völlig befreit worden und wurde nun mit Wasser ausgekocht und ltrirt. Das erkaltete, ziemlich klare Filtrat zeigte auf Zusatz von verdünnter odlösung die blaue Jodstärke-Reaction, und zwar wurde die Farbe auf eiteren Zusatz der Jodlösung intensiv dunkelblau. Somit war die verwendete alzwürze, gewonnen von der Kühle, stärkehaltig.

Es drängten sich nun die Fragen auf:

1) Ist die Stärke noch nach der Gährung im Bier enthalten?

2) Ist die Stärke ein unvermeidlicher Bestandtheil des Bieres?

3) Hat die Stärke einen nachtheiligen Einfluss auf den Charakter des ieres?

Vor der Beantwortung dieser Fragen studirte der Verf. zunächst die inwirkung des Dextrins und des Weingeistes auf die Stärke.

Uebergiesst man käufliche Stärke mit ein wenig Wasser, bereitet daraus lt einen homogenen Teig und bringt die Masse auf ein Filter, so zeigt s abtropfende concentrirte Waschwasser bei vorsichtigem Zusatz von verinnter Jodlösung erst die violettrothe, auf weiteren Zusatz allmälig eine efer violette bis schön lasurblaue Reaction, welche bei überschüssigem Jod

1) Jahresbericht 1871 p. 559.

2) Da das gewöhnliche Filtrirpapier meist stärkehaltig ist, so musste schwesches Filtrirpapier verwendet werden, welches sich bei der Untersuchung als frei n Stärke zeigte.

braunroth wird. Der Verf. bereitete nun vier Stärkelösungen in folgender Weise: 1) Es wurde Stärke in kaltem Wasser auf ein Filter gebracht, mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann sogleich in gelinder Wärme getrocknet. 1 Grm. dieser Stärke wurde drei Tage lang mit starkem Weingeist übergossen stehen gelassen und nach Entfernung desselben in 100 Kubikcent. kaltes Wa[illegible] vertheilt, mit 400 Kubikcent. kochendem Wasser angebrüht, nochmals [illegible] gekocht, auf 500 Kubikcent. ergänzt und nach dem Erkalten filtrirt. 2) [illegible] wurde aus eben so gewaschener, jedoch nicht mit Weingeist behandelter Stärke eine gleiche Stärkelösung bereitet. 3) Es wurde eine gleiche Stärkelösung aus vorher nicht gewaschener, jedoch der Einwirkung von starkem Weingeist drei Tage lang ausgesetzt gewesener Stärke bereitet. 4) Es wurde eine gleiche Lösung von dieser Stärke ohne jede vorherige Behandlung bereitet.

Von jeder dieser vier Stärkelösungen wurde nun eine Probe unter fortgesetztem Verdünnen nach und nach mit Jodlösung (auf 1 Lit. Wasser 5 Grm. Jod und vierfach verdünnt) gesättigt, d. h. so oft verdünnt, als der neuen Jodzusatz die Farbe intensiver wurde und an Durchsichtigkeit verlor. Als bei allen vier Proben das Stadium erreicht war, wo die durch [illegible] Verdünnung gerade durchsichtig gewordene Lösung auf neuen Zusatz [illegible] verdünnter Jodlösung nicht mehr weiter gefärbt wurde, also mit Jod gesättigt war, ward mit dem weiteren Zusatz von Jodlösung aufgehört. Bis daher [illegible] hielten sich alle vier Proben gleich und waren intensiv dunkelblau. Sie wurden nun mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt und zeigten das folgendes Verhalten: Nr. 1 war trotz der grossen Verdünnung noch [illegible] blau (hellblau). Nr. 2 und 3 zeigten einen Stich ins Violette, welches aber doch mehr dem Blau zuneigte. Nr. 4 zeigte einen stärkeren Uebergang [illegible] Violett. Es wurde nun je ein Theil der mit Jod gesättigten Proben nach und nach mit einem Ueberschuss von Jod versetzt. Nr. 1 ging dabei vom reinen Blau ins reine, brillante Saftgrün über. Nr. 2 und 3 verhielten sich auch hier gleich und gingen vom Blau ins Schwarze über, dass erst bei grösserem Ueberschuss von Jod einen Stich ins Grüne annahm, Nr. 4 ging vom Blau ins Violettrothe und dann ins Schwarze über. Da die von dem Verf. angenommene Dextrinstärke mit Jodüberschuss braun, die reine Stärke hingegen grün reagirt, Braun und Grün aber sich zu Schwarz ergänzen, so lag die Annahme nahe, dass die Nüancen bei Nr 2, 3 und 4 durch einen Gehalt von Dextrinstärke bedingt wurden. Der Verf. suchte sich durch weitere Versuche hiervon zu überzeugen. Behufs dessen brachte er in vier Proberöhrchen in jedes 3 Kubikcent. einer verdünnten Dextrinlösung (durch Kochen entgeistetes Bier, aufs Dreifache verdünnt) und setzte zu jedem 2 Kubikcent. von je einer der vier Stärkelösungen. Beim vorsichtigen Sättigen mit verdünnter Jodlösung wurde Nr. 1 schnell und intensiv blau; Nr. 2, 3 und 4 gingen in Rosa, dann von Blassviolett ins tiefe Violett über und wurden nur schwierig oder kaum blau, und es traten immer diese Nüancen dazwischen. Nach einigem Stehen beim Entfärben durch den Einfluss des zugesetzten Dextrins wurde Nr. 1 stahlblau, entfärbte sich langsamer, als die übrigen, und es war kaum eine Nüancirung zu bemerken. Nr. 2, 3 und 4

zeigten auch hier die Nüancen Rosa und Violett, dann erst farblos. Die unterdessen stehen gebliebenen Stärkelösungen zeigten am achten Tage folgende Reactionen: Nr. 1 und 2 verhielten sich gegen Jodzusatz noch, wie am ersten Tage; Nr. 3 und 4 hingegen wurden kirschroth und bei überschüssigem Jod braun. Die Stärkelösung Nr. 2 ging erst nach Verlauf von 14 Tagen in das Stadium der violetten und dann kirschrothen Reaction über, während die Stärkelösung Nr. 1 drei Wochen lang ihre schöne blaue Reaction ohne irgend eine Nüance zeigte und am 22. Tage ganz plötzlich keine blaue, sondern nur violette Reaction gab. Schliesslich zeigte ein Zusatz von Jod keine Färbung. Der Verf. schliesst aus diesen Versuchen, dass die Stärke unter dem Einfluss von Dextrin in solches übergeführt wird, und dass Weingeist conservirend auf Stärke, ja sogar reducirend auf Dextrin[1]) wirkt.

Der Verf. giebt ferner noch den Nachweis, dass die Dextrinstärke, welche, mit Jodlösung versetzt, kirschroth, mit überschüssigem Jod braun wird, wirklich noch Stärke enthält. Er liess eine Mischung, bestehend aus 250 Kbcm. der reinen Stärkelösung Nr. 1 und 250 Kbcm. schwacher Dextrinlösung (10 Kbcm. reiner Dextrinlösung von 1,0439 spec. Gew. und 240 Kbcm. Wasser), stehen, bis die gewünschte Reaction eintrat. Die frische Mischung wurde auf Jodzusatz schön blau und zeigte erst nach einigen Stunden beim Entfärben die violette Nüance. Am zweiten Tage erzeugte Jodlösung die violette, dann die blaue und im Ueberschuss die schwarze Reaction. Am dritten Tage entstand durch Jodlösung nur Kirschroth und im Ueberschuss Braun. Es war also nach Verlauf von zwei Mal 24 Stunden das fragliche Stadium eingetreten, und ein dem Dextrin II und III von Mulder, sowie dem Dextrin II von Griessmeyer analoges Präparat erlangt. 250 Kbcm. der Mischung, in der nachstehend beim Bier angegebenen Weise der Untersuchung auf Stärke unterworfen, zeigten auf Jodzusatz die schönste blaue Jodstärke-Reaction, und es waren zur Sättigung des die Stärke schliesslich enthaltenden Filtrates bis zur Grünfärbung 2,2 Kbcm. der zweifach verdünnten Jodlösung nöthig. Die andere Hälfte (250 Kbcm.) der Mischung liess der Verf. noch stehen, bis gar keine Färbung mehr durch Jodlösung, ausser der der sehr verdünnten Jodlösung selbst eigenen Farbe Gelb, auftrat, was nach weiteren zwei Mal 24 Stunden erreicht war. Auch dieses Präparat führte bei der Untersuchung auf Stärke zur deutlichen Jodstärke-Reaction, und es waren zur Sättigung ebenfalls 2,2 Kbcm. der verdünnten Jodlösung nöthig. Hiermit glaubt der Verf. klar nachgewiesen zu haben, dass ein Dextrin nicht roth oder braun auf Zusatz von Jod reagirt, sondern dass diese Reaction nur von der Gegenwart der Stärke herrührt, und dass Mulder unter Dextrin I und II es lediglich mit stärkehaltigen Dextrinpräparaten zu thun hatte. Auch das Glycerin besitzt die Eigenschaft, die blaue Jodstärke zu entfärben und unter Umständen die rothe und violette Nüance hervorzurufen, jedoch in schwächerem Maasse als das Dextrin.

---

1) Eine Dextrin-Ausscheidung, welche über ein Jahr lang mit dem Weingeist stehen geblieben war, *war vollständig* in Stärke zurückgeführt worden und zeigte auch *nicht einmal eine Spur der Nüancen* auf Jodzusatz.

[redacted]

Vor der Beantwortung der oben aufgestellten drei Fragen erörterte Verf. endlich noch, ob man die Stärke nicht durch einen geringeren V geistzusatz, als zur vollständigen Ausscheidung des Dextrins erforderlic ausscheiden könne. Er theilte zu diesem Zweck seine Fällung in zwei rationen: 1) 1 Liter Bier, zur schwachen Syrupconsistenz (auf ca. 400 K eingedampft, vermischte er mit dem dreifachen Volumen (1200 K Weingeist von 94 Proc. und liess die Mischung zum Absetzen über stehen. Nachdem die weingeistige Lösung abgegossen war, wurde di geschiedene Masse mit ca. 400 Kbcm. kaltem Wasser aufgelöst und f Das gut ausgewaschene Filter mit einem schmutzig gelben Rückstande mit je 50 Kbcm. Wasser drei Mal ausgekocht, und die hieraus erh Filtrate, nachdem das erste derselben, als das concentrirteste, auf durch Jodlösung geprüft war, vereinigt und bei eingetretener Jodstärke tion bis zur anfangend grünen Färbung mit einfach verdünnter Jod titrirt. 2) Die abgegossene und filtrirte weingeistige Lösung wurde träglich noch mit 2,5 Liter Weingeist vermischt, wodurch noch eine tende Ausscheidung von Dextrin bewirkt wurde. Die Ausscheidung, erste auf Stärke geprüft, zeigte keine Spur von Stärke mehr an. D verfuhr der Verf. bei der weiteren Untersuchung auf Stärke genau w unter 1) und liess die zweite Operation weg.

Um nun einen annähernden Vergleich des Stärkegehaltes versch Biere und Würzen zu bekommen, titrirte der Verf. mit der Normal-Jo (5 Gr. im Liter Wasser) bis zur anfangenden Grünfärbung. [1]) Die R waren folgende:

		Bis zum Grüntitriren verbrauchte Jodlösun
I.	Sommerbierwürze von der Kühle	1,6 Kbcm.
II.	Sommerbier beim Fassen aus dem Gährkeller	0,9 ,,
III.	Altes Sommerbier, vom Vorjahre	0,0 ,,
IV.	Schenkbier, 14 Tage nach dem Fassen	2,0 ,,
V.	Schenkbier, beim Fassen auf Späne gelegt, nach 14 Tagen	0,0 ,,
VI.	Märzenbierwürze von der Kühle	0,0 ,,
VII.	Märzenbier beim Fassen	0,0 ,,
VIII.	Märzenbier, 14 Tage nach dem Fassen	0,0 ,,
IX.	Märzenbier, 14 Tage nach dem Fassen	1,5 ,,
X.	Schenkbier, vom Spatenbräuhaus in München	1,8 ,,
XI.	Schenkbier, vom Pschorrbräuhaus in München	2,2 ,,
XII.	Schenkbier, vom Hofbräuhaus in München	2,0 ,,

1) Dies ist jedoch nur dann auszuführen, wenn die erste Probe (ca. 1 im Probirröhrchen) schon mit einem oder zwei Tropfen der Jodlösung eine blaue Jodstärke-Reaction zeigt. Denn da, wo nur Spuren von Stärke vo sind, erscheint erst nach Zusatz von mehreren Tropfen eine ganz leise Blau und es ist dann zum Sättigen des ganzen Filtrates verhältnissmässig ein g Jodzusatz nothwendig. Das Grüntitriren ist zugleich die Probe, ob alles vom Filter ausgewaschen war, widrigenfalls man durch den Einfluss des I das Auftreten der Nüancen Violett bis Blau, dann Schwärzlich-Grün erh diesem Falle ist der stärkehaltige Auszug durch Eindampfen zu concentrir dem zehnfachen Volumen Weingeist zu fällen, der Niederschlag auszuwasc wie vorher auf Stärke zu untersuchen.

Zuerst drängte sich dem Verf. die Meinung auf, dass dieser Stärkegehalt durch das Dickmaischverfahren der Münchener Braumethode herbeigeführt werde, zudem das von Stärke fast freie Märzenbier nach einer anderen abgekürzten Braumethode erzeugt war. Allein ein nach derselben abgekürzten Braumethode erzeugtes Märzenbier zeigte einen ziemlich gleichen Stärkegehalt, wie die übrigen Biere. Dieses Märzenbier (IX) war aus bayerischer Gerste, wie die anderen vorliegenden Biere, erzeugt, während die von Stärke fast freien Märzenbiere aus ungarischer Gerste erzeugt waren. Zur Schüttung des unter II aufgeführten Sommerbieres war zur Hälfte Malz aus bayerischer und zur Hälfte Malz aus ungarischer Gerste verwendet worden. Den Grund dieses verschiedenen Stärkegehaltes glaubt der Verf. nun darin zu finden, dass die auf gut gedüngtem Boden gewachsene Frucht, hier die bayerische Gerste, gegenüber der auf schwach oder gar nicht gedüngtem Boden gewachsenen, hier der ungarischen Gerste, einen grösseren Gehalt an Eiweisskörpern hat, und dass deshalb bei derselben der Gerbstoff des Hopfens gänzlich zur Fällung von Eiweisskörpern dient, während bei Verwendung einer an Eiweissstoffen ärmeren Gerste, wie der ungarischen, auch die gelöste Stärke mit ausgefällt wird. So zeigte auch das unter IV aufgeführte Schenkbier einen bedeutenden Stärkegehalt, während das nämliche Bier, auf Späne gefasst, nur ganz geringe Spuren von Stärke zeigte. Auch diese Erscheinung erklärt sich als Ausfällung der Stärke durch den Gerbstoffgehalt der verwendeten Haselnussspäne. Was endlich den Einfluss des Stärkegehaltes auf den Charakter des Bieres betrifft, so konnte man wohl bei den beiden Märzenbieren beobachten, dass das aus ungarischer Gerste erzeugte, fast stärkefreie Märzenbier sich schneller klärte, als das aus bayerischer Gerste erzeugte mit dem Stärkegehalt. Im Uebrigen hatten alle Biere normalen Charakter, und es war nichts Abnormes an ihnen zu bemerken. Doch scheint hierdurch die Erfahrung, dass man aus ungarischen Gersten unter Umständen schönere und feinere Biere erzielt, als aus bayerischer Gerste, eine Bestätigung zu erhalten.

Adalbert Flühler[1]) lieferte Beiträge zur Theorie des Decoctionsbrauverfahrens. Durchgeht man die einschlägige Literatur und fragt man die tüchtigsten Brauer über den materiellen (nicht formellen) Unterschied zwischen Decoctions- und Infusionsverfahren, so erhält man fast durchgängig die gleiche Antwort: „Durch das Kochen der Dickmaische beim Decoctionsverfahren wird die Wirkung der Diastase zerstört und es wird dadurch eine an Dextrin reichere Würze erhalten.“ Wäre diese Ansicht richtig, so würde man jedenfalls den Zweck mit dem üblichen Dickmaischverfahren nicht erreichen; denn man entzieht die Würze nur auf kurze Zeit der Einwirkung der Diastase, während man die Dickmaische kocht und setzt sie gleich wieder willkürlich der Einwirkung der Diastase aus, indem man die gekochten Maischen in den Maischbottich zurückbringt, und noch die intensivste Verzuckerungs-Temperatur auf längere Zeit (Ruhe) anwendet. Man wird einwenden: „Die Hälfte der Diastase ist durch das Maischen unwirksam

1) A[illegible] p. 103.

geworden, und die übrig gebliebene Diastase hat gerade noch die Kraft alle Stärke in Dextrin und Zucker umzuwandeln, aber die gefürchtete Wirkung, welche das Dextrin in Zucker überführt, ist gehoben." Dieser Ansicht ist u. A. auch K. John[1]) und W. Fluhrer.[2]) Ersterer zieht aus seinen Arbeiten den Schluss, dass die grösste Menge Zucker gebildet wird: erstens zwischen 68 und 60° C. und zweitens bei möglichst grosser Menge — in diesem speciellen Falle durch Kochen noch nicht zersetzter Diastase. Verf. führt die betreffenden Versuche John's an:

1. Maische aus dem Maischbottich, nachdem dieselbe eine Stunde auf 28—25° R. gestanden hatte: Der Extractgehalt betrug 2,65 Procente und auf 100 Gewichtstheile Extract 22,26 Proc. Zucker.

2. Erste Dickmaische, nachdem dieselbe $^3/_4$ Stunden lang gesotten hatte. Extractgehalt 11,2 Proc.; Zucker 33,74 Proc. auf den gesammten Extractgehalt berechnet.

3. Maische aus dem Maischbottich, nachdem dieselbe $^1/_4$ Stunde auf 68° C. gestanden hatte. Extract 10,4 Proc.; Zucker des Extractes 40,0 Proc.

4. Dieselbe Maische vor der Ruhe 74° C, Extract 11,8 Proc. mit 39,91 Proc. Zucker im Extracte.

5. Erste Würze eine Stunde nach der vorigen Probe entnommen. Extract 12,4 Proc.; Zucker im Extracte 39,6 Proc.

6. Erster Nachguss gegen das Ende des Ablaufens entnommen. Extract 6,95 Proc.; Zucker im Extracte 36,0 Proc.

7. Zweiter Nachguss beim Anfange des Abläuterns entnommen. Extract 5,7 Proc.; Zucker im Extracte 36,8 Proc.

8. Dritter Nachguss für das nächste Einmaischen bestimmt. Extract 1,55 Proc.; Zucker 32,2 Proc. im Extracte.

9. Gehopfte Würze auf der Kühle, bis 15° C. abgekühlt. Extract 12,6 Proc.; Zucker 42,2 Proc. des Extractes.

Nach der Meinung des Verf. sind nun die von John aus seinen Versuchen gezogenen Folgerungen nicht ganz correct. Im Versuche 1 kommen freilich auf 100 Proc. Extract nur 22,26 Proc. Zucker; diese 100 Proc. Extract, welche aber bei 35—30° C. gewonnen wurden, sind nur der fünfte Theil von dem Extracte, welches sich dann bei 59° R. nach der Ruhe gewinnen liess. Es ist bekannt, dass die Gerste schon Dextrin, aber keinen Zucker enthält; ferner wissen wir, dass das Malz Säuren enthält, (ein wässeriger Auszug von 100 Grammen Malz sättiget gewöhnlich über 2 Kbcm. Normalalkali) welche beim Darren bei nicht all zu hoher Temperatur die Bildung von Dextrin aus Stärkemehl mächtig befördern müssen. Es gründet sich ja eines der besten Verfahren zum Darstellen des Dextrins, auf die Thatsache, dass, wenn man Stärke mit Säure mischt und trocknet, das Stärkemehl bei viel niedriger Temperatur in Dextrin übergeht, als ohne die Gegenwart

1) Der bayer. Bierbrauer 1869 p. 172.
2) *Jahresbericht* 1870 p. 475.

der Säure. Neben Dextrin sind im Malze noch stickstoffhaltige Körper, mineralische Salze, und wenig gekannte Substanzen, die ebenfalls alle in Wasser löslich sind. Es ist also begreiflich, dass dieses Fünftel Extract des eigentlichen Malzextractes nur 22,26 Proc. Zucker enthielt, und Verf. fürchtet irre zu gehen, wenn er dieses Resultat als Beweis einer Theorie gebrauchen wollte. Im Versuche 2 ist eine der ersten Dickmaische entnommene Würze auf Zucker untersucht und dieser steigt erst auf 33,74 Proc. im Extracte. Es lässt sich hier nicht untersuchen, wie viel Procente dieser Extract vom eigentlichen Extracte des Malzes ausmachte, indem sich im ersten Dickmaischeverhältniss mässig viel Malz und wenig Wasser befindet; jedenfalls muss schon mehr als ein Fünftel des eigentlichen Malzextractes in Lösung gewesen sein, indem die Zuckerausbeute von 22,26 auf 33,74 Proc. gestiegen ist. Beim Versuche 3 hat die Zuckerausbeute bei 67° C. ihr Maximum erreicht und beträgt 40,0 Proc. des Extractes. Die folgenden zwei Versuche 4 und 5 weichen nur um 0,4 Proc. Zucker vom Versuche 3 ab. Aus dieser Verminderung an Zucker im Verhältnisse zu den anderen Bestandtheilen schliesst John, dass sich zwischen 68 und 63° C. die grösste Menge Zucker bildet. Diese Ansicht rechtfertigt in keiner Weise das Dickmaischverfahren. An einer anderen Stelle behauptet John: „Die grösste Menge Zucker soll sich bilden, bei Gegenwart einer möglichst grossen Menge — wie in diesem speciellen Falle — (durch Kochen) noch nicht zersetzter Diastase." Diese Ansicht hat Fluhrer durch Maischversuche, und an der Hand analytischer Belege bereits widerlegt. Derselbe weist nämlich nach, dass durch das Dickmaischverfahren nahezu die Hälfte der Diastase verbrüht und folglich unwirksam gemacht wird. Die drei Versuche mit Gerstenmalz, welche Verf. hier anführt, wurden bei 88—94° $2^1/_2$ Stunden gemaischt und es ist nur zu bemerken, dass bei den Versuchen 2 und 3 ein Theil des Malzes vor dem Maischen verbrüht wurde.

	Normal	zu $^1/_2$ verbrüht	zu $^2/_3$ verbrüht
Zucker	22,70	20,84	19,05
Uebrige Extractbestandtheile	37,16	35,91	31,03
Trebern, und nicht aufgeschlossen	40,14	43,25	49,92
	100,00	100,00	100,00

Obige Zahlen beweisen, dass beim Sieden von einem Theil des Malzes der Zucker unter Umständen abnimmt, aber dass auch in gleicher Weise sich die Ausbeute der anderen Bestandtheile verringert, wo das Dextrin kaum eine Ausnahme machen wird. Durch obige Versuche wird auch klar, weshalb umsichtige Brauer darauf achten, dass die erste Dickmaische in der Pfanne sehr langsam zum Sieden erhitzt wird. Bei der Betrachtung dieser Thatsachen ist Verf. weit entfernt, zu behaupten, dass die Diastase nicht im Stande sei, Dextrin in Zucker überzuführen. Es ist nur die Thatsache festgestellt, dass Säuren schon bei nicht zu hoher Ten[illegible] ...ker überführen, und es ist ja bekannt, dass je[illegible]

Payen, auf dessen V[illegible]
Versuche *verwendete Wür*[illegible]

Recht sagen: Die Diastase habe Dextrin in Zucker übergeführt. Bei der Einwirkung der Diastase auf Stärkemehl soll zuerst Dextrin und dann aus diesem durch das weitere Einwirken der Diastase erst Zucker entstehen. Diese Ansicht, welche früher allgemein verbreitet war, ist gegenwärtig nicht mehr aufrecht zu erhalten, da Musculus[1]) nachgewiesen hat, dass bei der Spaltung des Stärkemehls durch Diastase sofort Zucker und Dextrin auftreten.

Verf. kommt nun auf die interessante Thatsache in der weiter oben angeführten Arbeit zurück. Der Versuch 5 — die erste Würze nach der Ruhe enthält 59,91 Proc. Zucker, und in Versuch 10 -- gehopfte Würze [illegible] Kühle bis 15° C. abgekühlt — ist der Zuckergehalt im Extracte auf [illegible] also um 2,29 Proc. gestiegen. Hier war alle Diastase durch das Kochen der Würze vernichtet gewesen, und es war nur die Einwirkung der Säure, welche unter Wasseraufnahme aus Dextrin Zucker gebildet hat.

Verf. ist indessen weit entfernt, das Dekoktionsverfahren zu verurtheilen im Gegentheil, er möchte es in Schutz nehmen. Abgesehen davon, dass sich das Dekoktionsverfahren für schwächere Biere von viel grösserem Erfolg erwiesen hat, liefert es auch, wenn richtig geführt, mehr Ausbeute als das Infusionsverfahren.

Einige in dieser Richtung von ihm ausgeführte Versuche lässt er hier folgen:

A. Namen des Fabrikanten, von dem das Malz herrührt.

haltige Körper, Zucker und Dextrin quantitativ zu bestimmen und zu vergleichen.

Durch die Thatsachen, welche die Physiologie und Chemie liefern, ist es nicht schwer zu errathen, was beim Sieden der Würze mit den Trebern vorgegangen ist. Beim Erhitzen von 60° C. an bis zum Sieden, und noch durch das Sieden wird das coagulirbare Pflanzeneiweiss ausgeschieden; zugleich wirkt aber auch die saure Würze auf dieses ausgeschiedene Pflanzeneiweiss, und auf diejenigen stickstoffhaltigen Bestandtheile, welche man Kleber nennt, durch andauerndes Sieden auflösend und verändernd — es werden Peptone gebildet, die durch ihren grossen Stickstoffgehalt und die Eigenschaft mit Leichtigkeit zu diffundiren für die Ernährung der Hefe von der grössten Bedeutung sind. Wir wissen noch nicht, wie viel diese Peptone zum Wohlgeschmacke des Bieres beitragen; des Verf's. Ansicht ist, dass sie auch hier eine grosse Rolle spielen.

Einen Versuch in dieser Richtung stellte der Verf. in folgender Weise an: 5400 Grm. Biertrebern wurden mit 100 Kbcm. Salzsäure von 1,150 spec. Gew. oder 30,7 Proc. nebst 8 Litern Wasser in einem Papin'schen Kochtopf unter geringem Druck $1^1/_2$ Stunde gekocht; und als Controleversuch rührte Verf. 300 Grm. Trebern von der gleichen Qualität mit 444,4 Kbcm. Wasser kalt an. Des Wasser war also im zweiten Versuche (welcher nur zur Controle des ersten diente) den Trebern gegenüber wie im ersten Versuche in gleicher Quantität, nur dass beim Sieden keine Säure zugesetzt und nicht gekocht wurde. Die pyknometrischen Bestimmungen ergaben, dass in 100 Kbcm. des zugesetzten Wassers, im ersten Versuch 1,318 Grm., dagegen im Controleversuche nur 0,468 Grm. Trockensubstanz in Lösung ging. Auf 100 Grm. feuchte Trebern nahm beim ersten Versuch das zugesetzte Wasser 1,95 Grm. und beim zweiten oder Controleversuch bloss 0,69 Grm. auf. Also wurden bei $1^1/_2$stündigem Kochen unter schwachem Druck durch die Einwirkung der Säure immerhin von den feuchten Trebern 1,26 Proc. gelöst. Hätte Verf. von den Trebern eine Trockenbestimmung ausgeführt und die Ausbeute aus den trockenen Trebern berechnet, so würde sich jedenfalls mehr als das Dreifache ergeben haben. Zu bemerken ist, dass die Säuren nicht nur auf die Eiweissstoffe lösend und verändernd einwirken, sondern dass sie in den angeführten Fällen auch die Cellulose angreifen und in Zucker überführen. So sehr Verf. nun das Dekoktionsverfahren in Schutz nimmt, so ist er doch ein entschiedener Gegner der Dickmaischbrauerei. Die Dickmaischbrauerei schliesst bis zum Abläutern zwei Operationen in sich: erstens die Verzuckerung der Malzstärke und zweitens das Sieden der Trebern, hauptsächlich zur Gewinnung derjenigen Eiweissstoffe, welche die Wissenschaft (? d. Red.) Peptone nennt. In der heutigen Dickmaischbrauerei werden diese Operationen nicht auseinandergehalten und die eine greift mehr oder weniger auf Kosten der anderen, wie Fluhrer bewiesen hat, in den Prozess zu frühzeitig ein. Verf. hat in dieser Beziehung [illegible] Gelegenheit gehabt, aus verschiedenen Dickmaischbra[illegible] Treber[illegible]en, und m[illegible] viel unaufgeschlossenes Stärk[illegible] [illegible]n d[illegible] vorher gut gebrochen wurde. [illegible]

[illegible] muss es nur brechen, und in diesem Falle ist eine Verkleisterung, wie sie beim ersten und selbst beim Sieden des zweiten Dickmaisches vorkommt, äusserst nachtheilig. Und zudem ist es nicht einleuchtend, warum man heutzutage noch so viel Zeit, Brennmaterial und Arbeitskraft verschwenden sollte? Wird bei ungefähr 75° C. in einem eisernen, mit Rührwerk und Doppelboden zur Erwärmung mit gespanntem Dampf versehenen Maischbottich eingemaischt und bei der Temperatur zwischen 70 und 75° C. so lange fortgefahren, bis die Verzuckerung vollständig ist, so braucht man noch das ganze Gebräu sammt den Trebern eine Stunde lang (oder so lange es dem verlangten Produkt entsprechend ist) zu sieden, um dann abzuläutern und mit den anderen Operationen fortzufahren. Der Zweck ist dann auf die einfachste Weise erreicht besser als früher, und man hat viel Arbeitskraft, nicht weniger an Brennmaterial und die Hälfte Zeit erspart.

A. Metz[1]) lieferte Beiträge zur Bedeutung des Hopfenöles für den Brauprocess. Theils um Hopfenöl[2]) zu Versuchen, theils um entölten Hopfen zu erhalten, hat Verf. im Januar 1871 verschiedene Sorten Hopfen, von der Ernte des Jahres 1870, in einem passenden Apparate der Destillation mit direktem Dampfe unterworfen. Wenn auch die Angaben der Ausbeuten an Hopfenöl, das mit Chlorcalcium entwässert wurde, nach diesem Verfahren nicht vollkommen genau sein können, da Verluste unvermeidlich sind, so mögen sie doch hier folgen, da sie wenigstens zeigen, wie viel Oel aus den verschiedenen Hopfensorten auf diese Weise erhalten wurde. Die geringen Ausbeuten gegenüber den gewöhnlichen Angaben erklären sich aus dem Umstande, dass der Hopfen bereits mehrere Monate auf Lager war.

Hopfen	Ausbeute an Oel in Procenten	Farbe des Oels	Spec. Gew. bei 16° C.
Hersbrucker	0,520	goldgelb	0,853
Holledauer	0,429	hellgelb	0,848
Kindinger	0,512	goldgelb	0,849
Saazer	0,528	goldgelb	0,841
Spalter	0,499	bräunlich-gelb	0,846
Weihenstephaner	0,538	blassgelb	0,847
Württemberger	0,408	goldgelb	0,856

Was den Geruch des Hopfenöls von den erwähnten Sorten anbetrifft, so war wohl ein Unterschied zu bemerken, aber er ist nicht leicht zu beschreiben. Am stärksten und vorzüglich war der Geruch des Oels des Spalter Hopfens. Diesem nahe stand der des Hersbrucker und diesen beiden sehr ähnlich, nur milder, zeigte sich der des Saazer. Die Oele aller übrigen Sorten hatten einen etwas anderen Geruch, man kann sagen, einen Beigeruch, der besonders stark bei dem Württemberger Hopfen hervortrat. Der in der Blase zurückgebliebene Hopfen hatte natürlich seine Farbe

1) A. Metz, Der bayer. Bierbrauer 1872 Nr. 2 p. 17.

2) Vergl. R. Wagner's Untersuchung über das Hopfenöl Journ. für pract. Chemie LVIII p. 351; Dingl. Journ. CXXVIII p. 217; Pharm. Centralbl. 1853 p. 249.

und sein Ansehen eingebüsst, und besass nach dem Trocknen nur noch einen ganz schwachen Geruch nach Hopfenöl.

Es wurden am 1. Februar 1871 in der Versuchsbrauerei zu Weihenstephan 2 Probesude in der Art ausgeführt, dass bei dem einen entölter, bei dem anderen nicht entölter Weihenstephaner Hopfen verwendet wurde. Das Verfahren war bei den beiden dasselbe: die Schüttung betrug $2^1/_2$ bayer. Scheffel Malz; das Brauverfahren war die Dekoktion: Wassermaisch mit 34° C.; I. Dickmaisch 54° C.; II. Dickmaisch 65° C. und Lautermaisch 74° C. 7 Pfund Hopfen wurden zugleich mit der Würze in die Pfanne gegeben und mit derselben $2^1/_2$ Stunden gekocht. Beide Würzen verhielten sich in der Pfanne, auf der Kühle und während der Hauptgährung ganz gleich. (Gehalt der Würze 12,5 Proc. n. Balling.) Die Art der Gährung, die Hopfenharzausscheidung, die Dauer der Gährung und selbst die Attenuation war bei beiden dieselbe und normal. Im Juli und Anfangs Oktober wurden die abgelagerten Biere geprüft und zeigten sich auch noch um diese Zeit ganz gleich, als gute normale Biere, die selbst im Geschmacke keinen wesentlichen Unterschied bemerken liessen. Diese Versuche bestätigen also die Annahme, dass das Hopfenöl für den Brauprozess keine wesentliche Bedeutung hat, besonders, wenn wie in Bayern, gleich die ganze Menge des zuzusetzenden Hopfens mit der Würze gekocht wird. In Gegenden — z. B. in Böhmen — wo es üblich ist, stets nur die eine Hälfte der zuzugebenden Hopfenmenge mit der ganzen Würze zu kochen, während die andere mit den gekochten heissen Würzen fast nur infundirt wird, findet sich immer noch ein Theil des Hopfenöls selbst im Biere und trägt wenigstens zu seinem Aroma bei.

V. Griessmayer[1]) bespricht die Verwendung des schwefligsauren Kalkes in der Brauerei. Derselbe wird solchen Bieren zugesetzt, die trotz rationellen Betriebes leicht dem Sauerwerden unterworfen sind. Das Präparat wird durch den Apotheker Deissböck in München als schwefligsaurer Kalk und auch in England von Almeni und Johnson unter dem Namen doppeltschwefligsaurer Kalk in den Handel gebracht.[2]) Es stellt eine stark saure, nach schwefliger Säure riechende Flüssigkeit von 1,06 spec. Gew. dar und wird durch Einleiten von schwefliger Säure in kohlensauren Kalk bis zur völligen Lösung dargestellt. Die Anwendung geschieht wie folgt: Wenn man ein Lagerfass bis ungefähr zur Hälfte eingeschlaucht hat, schüttet man die Flüssigkeit hinein, berechnet das Quantum aber nach dem vollen Fass im Verhältniss von 1 : 1000. Der saure schwefligsaure Kalk kann nicht nur als Präservativmittel, sondern auch in dem Falle angewendet werden, wenn eine Würze eben sauer zu werden beginnt. Er kann zwar die schon gebildete Säure nicht mehr wegschaffen, aber er kann verhindern, dass die Säurebildung weiter fortschreitet.

---

1) V. Griessmayer, D[illegible] 44; Dingl. Journ. CCV p. 77; Polyt. Cen[illegible] 360.
2) Ferner auch in beso[illegible] in Schönefeld bei Leipzig und von [illegible]

O. Knab[1]) theilte die Resultate seiner Arbeiten über die Bestimmung des Extractgehaltes des Bieres und der Bierwürze mit. Die beiden zur Bestimmung des Extractgehaltes des Bieres und der Bierwürzen bisher angewendeten Methoden, nämlich

1) die indirecte Bestimmung, ausgeführt durch Erhebung des specifischen Gewichtes und Aufsuchen des entsprechenden Procentgehaltes an Extract in der Balling'schen saccharometertabelle oder durch Anwendung der Senkwage, bei welcher sich die beiden Operationen durch Einzeichnung der Balling'schen Saccharometerprocente statt der specifischen Gewichte vereinigen und
2) die directe Bestimmung durch Eindampfen der Würze oder des Bieres und Austrocknen des Rückstandes bei höherer Temperatur im getrockneten Luftstrome,

geben unter allen Umständen differirende Resultate, und es ist dies auch gar nicht anders zu erwarten.

Denn die zur Ausführung der indirecten Methode dienende Tabelle von Balling ist von diesem mit Hilfe von Zuckerlösungen entworfen worden und wurde von ihm deshalb auch Saccharometertabelle genannt. Balling verwendete hierzu weissen Kandiszucker, den er gepulvert und zwischen 40—50° C. getrocknet hatte. Auf dieselbe Tabelle beziehen sich die Balling'schen Saccharometer (Senkwaagen). Balling hat damit dem Praktiker ein Hilfsinstrument in die Hand gegeben, womit derselbe im Stande ist, seine Bierproduktion zu regeln, die Attenuation zu verfolgen etc. Anders gestaltet sich aber die Sache bei Benutzung dieser Sacchorometertabelle, um auf sie die Bestimmung des trocken gedachten Malzextractes zu begründen. Sie ist keine Extracttabelle, sondern eine Zuckertabelle; da aber Zucker kein Malzextract ist, und Malzextract ein ganz anderes Gewichtsverhältniss in seinen Lösungen hat als Zucker, so sind die in dieser Richtung weiter geführten Arbeiten falsch. Der Fehler wird um so grösser, je mehr die resultirende Zahl sich der Zahl 100 nähert.

Die zweite, die directe Methode leidet in der bisher von den meisten Technikern befolgten Ausführung an Ungenauigkeit, indem sie eine zu geringe Extractausbeute giebt, wie durch eine Arbeit von Griessmayer (siehe unten) nachgewiesen ist. Griessmayer hat nämlich gezeigt, dass bei der bisher befolgten Methode der Austrocknung des Bierextractes ausser Wasser auch Glycerin und Bernsteinsäure, welche ebenfalls zum Bierextract gehören, verflüchtigt werden. Diese Methode besteht darin, dass das Austrocknen im getrockneten Luftstrome bei 110° C. vorgenommen wird. Da aber der Traubenzucker bei 100° C. (nicht bei 140°, wie in Strecker's Lehrbuch angegeben ist), nachdem er kaum alles Wasser verloren hat, schon gebräunt wird und theilweise durch Zersetzung in Caramel übergeht, so hat der Verf. bei seinen Extractbestimmungen das Austrocknen des Malz- und Bierextractes schon seit Jahren bei 100° C. vorgenommen, und bei einer

1) O. Knab, Der bayer. Bierbrauer 1872 Nr. 6; Polyt. Centralbl. 1872 p. 740; Chem. Centralbl. 1872 p. 508.

neuerdings angestellten Untersuchung hat er sich überzeugt, dass bei dieser Temperatur noch keine nachweisbare Verflüchtigung von Glycerin und Bernsteinsäure stattfindet. Es dürfte also die Ausführung der Trockenbestimmung bei 100° C. zu Resultaten führen, welche dem wahren Extractgehalt sehr nahe liegen, und uns damit eine Grundlage für die Genauigkeit der indirecten Bestimmungsmethode gegeben sein.

Um nun die Abweichungen der durch das Balling'sche Saccharometer oder durch dessen Saccharometertabelle erhobenen Resultate vom wahren Extractgehalt zu erforschen, führte der Verf. die Trockenbestimmung der Hauptbestandtheile des Malzextractes, nämlich des Zuckers, des Dextrins und des Malzextractes selbst aus.

I. Zur Extractbestimmung nahm er Würze von der Kühle, welche das specifische Gewicht 1,05562 zeigte.

II. Zur Dextrinbestimmung diente eine Dextrinlösung, welche auf nahezu dasselbe specifische Gewicht wie das der Würze gebracht worden war. Diese Dextrinlösung zeigte das specifische Gewicht 1,05456.

III. Zur Zuckerbestimmung bereitete der Verf. eine Lösung aus Traubenzucker; sie hatte das specifische Gewicht 1,05928.

Behufs der Trockenbestimmung gab der Verf. in drei tarirte Liebig-sche Trockenröhren je 10 Kbcm. einer der drei Lösungen und erhob das Gewicht derselben. Es betrug:

I. bei der Würze . . .	10,4868	Grm.
II. bei der Dextrinlösung .	10,4600	„
III. bei der Zuckerlösung .	10,5520	„

Die mit den Lösungen beschickten Trockenröhren wurden nun so in ein auf 102° C. erhitztes Oelbad gesetzt, dass der Flüssigkeitsspiegel in den Trockenröhren noch über dem Niveau des Oelbades stand, damit eine allmälige Verdunstung des Wassers ohne Aufschäumen der Flüssigkeit stattfinde. Die Temperatur in den Röhren dürfte nahezu 100°, jedoch nie mehr betragen haben. Nach zwölfstündigem Erwärmen und durch zeitweiliges Durchsaugen von Luft waren die Lösungen eingetrocknet. Die Trockenröhren wurden nun tiefer in das Oelbad gesenkt, und das Austrocknen des Rückstandes unter fortgesetztem Durchleiten eines getrockneten Luftstromes so lange fortgesetzt, bis zwei auf einander folgende Wägungen keinen Gewichtsverlust mehr anzeigten. Nach 72 Stunden war bei dem Extract und dem Dextrin ein constantes Gewicht erreicht. Bei dem Zucker hingegen war selbst bei weiterem Austrocknen kein constantes Gewicht zu erzielen, und es zeigte sich bei demselben schon nach der vierten Wägung in den über dem Oelbade befindlichen Theilen der Trockenröhre ein leichter Beschlag von Kohlenstoff oder kohlenstoffreicher Substanz, der von der siebenten Wägung an zusehends sich verstärkte. Dies deutet auf eine Zersetzung des Traubenzuckers, wobei Wasserstoff und Sauerstoff in Form von Wasser entweichen. Der Verf. nahm daher beim Zucker das Resultat der siebenten Wägung als Constante an.

Der trockene Rückstand betrug nun

I. beim Extract 1,3546 Grm.
II. beim Dextrin 1,3314 „
III. beim Zucker 1,5238 „

Es enthielt hiernach

I. die Extractlösung 12,917 Proc. trockenes Extract,
II. die Dextrinlösung 12,728 Proc. Dextrin,
III. die Zuckerlösung 14,4409 Proc. Zucker

Des Vergleiches wegen auf ein und dasselbe specifische Gewicht der Lösungen von 1,05928 berechnet, erhält man hieraus

I. für Extractlösung $\frac{12,917 \cdot 1,05928}{1,05562} = 13,587$ Proc. Extract.

II. für Dextrinlösung $\frac{12,728 \cdot 1,05928}{1,05456} = 13,829$ Proc. Dextrin.

III. für Zuckerlösung 14,4409 Proc. Zucker.

IV. Balling's Tabelle zeigt für dieses specifische Gewicht 14,496 Proc. Zucker an.

Man sieht also, dass der Procentgehalt der Traubenzuckerlösung durch die Zuckertabelle von Balling ziemlich genau angegeben wird. Da aber eine Dextrinlösung von demselben specifischen Gewicht wie eine Zuckerlösung im Vergleich mit dieser weniger Trockensubstanz hinterlässt, so muss das Dextrin ein grösseres specifisches Gewicht haben, als der Zucker.

Noch weiter abweichend von dem aus der Balling'schen Tabelle erhobenen Procentgehalte ist der durch directes Trocknen erhaltene Procent-

[redacted]

Bei der dritten Malzsorte bewirkte die schwerere Würze eine noch grössere Differenz. Durch diese Untersuchungen gewinnt aber andererseits die directe Extractbestimmung für wissenschaftliche Zwecke an ihrem Werthe, wenn sie nämlich bei 100° C. ausgeführt wird, und dies ist der einzige Weg, in Bezug auf Trockenextractgehalt genaue Resultate zu erlangen. Eine Tabelle, auf Bier- oder Würzextract bezogen, lässt sich nicht aufstellen, da die Verhältnisse der Bestandtheile der Würze und des Bieres, als Zucker, Dextrin, Eiweisskörper und Salze, zu sehr dem Wechsel unterworfen sind, d. h. weil das Malzextract keine ungemengte Substanz, sondern eine Mischung dieser Körper in variablem Verhältnisse ist.

Ueber den nämlichen Gegenstand „Bestimmung des Bierextractes" macht auch Victor Griessmayer[1]) Mittheilungen. Zur Bestimmung des Bierextractes werden zwei Methoden, die directe und die indirecte, angewendet. Die directe Methode, welche bei wissenschaftlichen Arbeiten hauptsächlich im Gebrauche ist und für sehr exact gehalten wird, besteht darin, dass man eine gewogene Menge Bier in der sogenannten Trockenente so lange eindampft, bis zwei auf einander folgende Wägungen keine Gewichtsdifferenz mehr anzeigen. Bei der indirecten Methode wird das specifische Gewicht des Bieres mit dem Pyknometer bestimmt, und dann werden in der Balling'schen Tabelle die dazu gehörigen Extractprocente aufgesucht. Der Verf. zeigt nun, dass diese beiden Methoden ungenau sind. Wenn man bei der Ausführung der directen Methode den Aspirator gehörig im Auge behält, so bemerkt man, dass — zumal in der zweiten Hälfte der Operation, wo das meiste Wasser schon verdampft ist — über dem durch das Auslaufen immer mehr sinkenden Niveau des Wassers eine weisse Dampfschicht sich bildet; öffnet man dann den Deckel des Aspirators, um ihn wieder mit Wasser zu beschicken, so entweichen — zumal beim Einfüllen — dicke, schwere, weisse Nebel von charakteristisch stechendem Geruch. Dies wiederholt sich bei jeder neuen Beschickung des Aspirators. Wenn man irgend eine vergohrene Flüssigkeit im Wasserbade eindampft, die entweichenden Dämpfe an einer über das Gefäss gelegten Glasplatte sich condensiren lässt, und das Condensirte dann mit einer Spritzflasche in eine Schale dirigirt, so erhält man eine stark süss schmeckende Flüssigkeit, die sauer reagirt. Beim Destilliren einer von 100 Grm. vergohrenem Rohrzucker herrührenden Flüssigkeit erhielt der Verf. ein 50,17 Grm. betragendes Destillat, welches ein spec. Gewicht von 1,0034 hatte, entsprechend 1,85 Proc. Extract nach Balling oder 1,53 Proc. Glycerin nach Metz, d. h. 0,767 Grm. absoluter Menge von Glycerin in der abdestillirten Flüssigkeit. Wenn man 1 Liter Bier auf ein Drittel eindampft und von dem Eingedampften 100 Kbcm. der Destillation unterwirft, so erhält man ein Destillat von dem specifischen Gewichte 1,00201, d. h. dieses Destillat hat nach der Balling'schen Tabelle einen Extractgehalt von 0,5 Proc. Es ergiebt sich hieraus, dass die directe Extract-

1) Victor Griessmayer, Der bayer. Bierbrauer 1871 Nr. 12; Dingl. Journ. CCIV p. 250; Chem. Centralbl. 1872 p. 347; Polyt. Centralbl. 1872 p. 388.

bestimmung sich geradezu als eine Destillationsmethode für das Glycerin und theilweise auch für die Bernsteinsäure charakterisirt. Beide Substanzen haben eine grosse Neigung, sich mit den entweichenden Wasserdämpfen zu verflüchtigen, und so kommt es denn, dass die directen Extractbestimmungen in der Regel um ca. 0,2 Proc. niedriger ausfallen, als die indirecten nach der Balling'schen Methode[1]).

Was nun die indirecte, Balling'sche Methode betrifft, so beruht dieselbe auf der Tabelle, welche die den specifischen Gewichten von Zuckerlösungen entsprechenden Extractprocente angiebt. Balling hat seiner Zeit diese Bestimmungen mit dem Tausendgranfläschchen ausgeführt, und es ist zu vermuthen, dass bei einer solchen Belastung die Empfindlichkeit der Waage sehr gering gewesen sein mag. Verschiedene Collisionen, in welche der Verf. durch die Balling'sche Tabelle gerieth, bewogen ihn, selbst Fundamentalversuche über den Extractgehalt von Zuckerlösungen anzustellen, und er kam dabei zu dem schon von ihm vermutheten Resultate, dass auch die Balling'sche Methode in der Regel geringere Procente angiebt, als wirklich vorhanden sind. Balling hat bekanntlich zwei Tabellen ausgearbeitet. In der einen giebt er den Extractprocentgehalt an, der Zuckerlösungen von 0 bis 19,272 specifischem Gewicht entspricht, und zwar von einem Zehntausendstel zum andern; in der zweiten Tabelle von 0 bis 75 wird nur von 10 zu 10⁰ die entsprechende specifische Schwere angeführt. Um nun seine Versuche mit den Balling'schen vergleichen zu können, hat der Verf. diese zweite Tabelle in der Art interpolirt, dass er von 19,272 bis 51,4277⁰, entsprechend den specifischen Gewichten von 1,08 bis 1,241, eine vollständige Scala aller specifischen Gewichte von einem Zehntausendstel zum andern nach Analogie der von Balling ausgerechneten ersten Tabelle von 0 bis 19,272 entwarf. Der Verf. führte seine Bestimmungen des specifischen Gewichts selbstverständlich mittelst des Pyknometers aus. Er stellte Zuckerlösungen von bestimmtem Gehalte dar, nahm davon die specifischen Gewichte und verglich hiermit die Balling'schen Gehalte. So entstand folgende Tabelle (s. nebenstehend):

Die Balling'schen Bestimmungen sind also durchschnittlich um 0,13 Proc. niedriger, als der directe Versuch ergiebt.

Ein wissenschaftlich genaues Resultat wird hiernach mit keiner von beiden Methoden erzielt. Man kann annehmen, dass in den meisten Fällen die Balling'sche Methode um 0,2 Proc. mehr angiebt, als die directe Methode; da nun die Balling'sche auch noch um ca. 0,13 Proc. zu wenig ergiebt, so kann man darauf rechnen, bei der directen Methode um 0,2 bis

1) Pasteur, der bekanntlich zuerst (Jahresbericht 1859 p. 412) das Glycerin unter den Producten der Gährung entdeckt hat, bestimmte dieses und die Bernsteinsäure im Wesentlichen dadurch, dass er die vergohrene Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockene eindampfte und den Rückstand mit Aether-Alkohol aufnahm, wobei sowohl das Glycerin als die Bernsteinsäure in Lösung gingen. Bei dieser Bestimmungsweise ist nicht berücksichtigt, dass ein Theil der zu bestimmenden Körper bereits mit den Wasserdämpfen verflüchtigt war. Es ist demnach klar, dass bei jeder Gährung mehr Glycerin und Bernsteinsäure entsteht, als bisher und speciell von *Pasteur* angenommen wurde.

Specifisches Gewicht	Extractprocentgehalt nach Griessmayer	nach Balling	Differenz
1,23182	50	49,883	+0,117
1,19399	42,82	42,77	+0,05
1,17114	39,32	38,35	+0,88
1,15094	34,39	34,31	+0,08
1,14894	34,03	33,905	+0,125
1,14194	32,65	32,4782	+0,1718
1,12006	28,08	28,17	—0,07
1,11398	26,72	26,69	+0,03
1,10176	24,24	24,063	+0,177
1,08420	20,28	20,22	+0,06
1,05061	12,504	12,428	+0,076
1,03878	9,789	9,604	+0,185
1,03394	8,482	8,425	+0,057
1,02450	6,129	6,122	+0,007

0,3 Proc. weniger zu finden, als der Wahrheit entspricht. Diese Differenz dürfte selbst für technische Zwecke zu gross sein; es ist aber noch wenig Aussicht vorhanden, eine auf andere Principien begründete technische Methode zu bekommen. Die 1870 eingeführte Metz'sche aräometrische Analyse[1]), so vortrefflich und praktisch sie auch ist, leidet natürlich an demselben Fehler, da sie ja auf die Balling'sche Tabelle basirt ist. Der Verf. schlägt daher vor, dass man, so lange keine bessere Bestimmungsweise aufgefunden ist, zu allen gefundenen Extractgehalten noch 0,2 Proc. addire, um einen Annäherungswerth zu erhalten.

L. Häcker[2]) macht ausführliche Mittheilungen über das Maisbier. Zunächst theilt der Verf. eine Reihe von Thatsachen mit, aus denen hervorgeht, dass vom Standpunkte des Preises nur bei der Wahl des Braumaterials der Mais in der Mehrzahl der Jahre für den grösseren Theil von Europa, so wie es für Amerika der Fall ist, das Suchen nach anderen Ersatzmitteln des Gerstenmalzes für die Bierfabrikation überflüssig macht. Zu diesem Vortheile des durchschnittlich geringsten Preises tritt zu Gunsten des Maises noch der Umstand hinzu, dass die chemische Zusammensetzung desselben mit der des Gerstenmalzes, besonders was das Verhältniss von stickstoffhaltiger zu stickstofffreier Substanz betrifft, besser übereinstimmt, als es bei anderen in Vorschlag gebrachten Gerstenmalz-Ersatzmitteln, z. B. der ungemalzten Gerste, dem Reis, der Fall ist. Dieses günstige Verhältniss giebt sich besonders in der Quantität und Qualität der von der Hauptgährung erhaltenen Hefe zu erkennen. Die Hefe, welche von einem Gerstenmalz-Maisbier stammt, verhält sich ganz genau so, wie die aus einer Gerstenmalz-Würze gewonnene Es ist ferner eine Thatsache, dass die Gerstenmalz-Maisbiere hinsichtlich des Geschmackes, der Farbe, des Glanzes und der Haltbarkeit mit

1) Jahresbericht 1870 p. 475.
2) L. Häcker, Der bayer. Bierbrauer 1872 Nr. 2 p. 20; 3 p. 33; Polyt. Centralbl. 1872 p. 686.

[redacted]

dem nur aus Gerstenmalz hergestellten Bier in die Schranken treten können. Die aus Gerstenmalz unter Zusatz eines grösseren Verhältnisses von Maismalz ausgeführten Gebräue haben jedoch in Amerika sowohl in Bezug auf Geschmack, als in Bezug auf Haltbarkeit ein unbefriedigendes Ergebniss geliefert, und wenn auch, wie im technischen Laboratorium der landwirthschaftlichen Lehranstalt Ungarisch-Altenburg gemachte Versuche hoffen lassen, der Geschmack des Maismalz-Bieres, je nach der Bereitungsart, nicht unbedingt unangenehm sein sollte, so liegt doch kein Grund vor, den Mais der schwierigen Malzung zu unterziehen.

Die grosse Haltbarkeit des Maisbieres erklärt sich aus dem langsamen Lebensverlaufe desselben. Gerstenmalz-Maisbier, welches mit Gerstenmalz-Bier unter ganz gleichen Verhältnissen gebraut ist, pflegt zum Reinwerden etwas längere Zeit zu brauchen, erreicht jedoch den höchsten Grad von Glanzhelle, wozu sich das schöne Goldgelb der Farbe, die Vollmundigkeit, die bleibende Frische bei langsamer Verzapfung und die erprobte Transportfähigkeit gesellt. Bereits im Jahre 1852 machte der Verf. als Lehrer an der landwirthschaftlichen Lehranstalt zu Ungarisch-Altenburg im technischen Laboratorium dieser Anstalt Versuche über die Mitverwendung von Mais bei der Bierbereitung, und dabei wurden zwei Erfordernisse festgestellt, nämlich 1) die Aufschliessung des Maises bei der Siedhitze und 2) daraus hervorgehend, die abgesonderte Behandlung des Maischschrotes und des Gerstenmalzes bis zur schliesslichen rationellen Vereinigung der zwei Maischmassen. Das Decoctionsverfahren macht nun die versuchsweise Mitverwendung von

[redacted]

aus Gerstenmalz und ungemalztem Mais, sei es, dass die Aufschliessung des letzterem in dem Braukessel selber oder in einem anderen Gefässe geschehe. Dieser Prozess umfasst drei Stadien, wie folgt: a) die Maismasse wird unter Zusatz von wenig Malz einige Zeit bei 50 bis 60° R. erhalten, damit eine vorläufige Aufschliessung des die Hauptmasse des Maises bildenden Stärkemehles und die möglichste Verflüssigung eintrete; b) in der so verflüssigten Masse wird durch Zugabe von siedendem Wasser — beziehungsweise Dampf — die Aufschliessung der Maisstärke weiter geführt; c) schliesslich wird die auf die richtige Temperatur gestellte Maismaische mit dem grösseren Quantum des zur Schüttung verwendeten Malzes nach den Regeln der Braukunst zusammengebracht, damit eine alles verzuckerbare Material enthaltende tadelfreie Würze hergestellt werde. In zweiter Linie nimmt das Privilegium noch ganz besonders in Anspruch: die Aufschliessung des Maises durch siedendes Wasser zum Behufe des Brauprozesses. So umfassen also die von dem Verf. in den Vereinigten Staaten erworbenen Patente die Mitverwendung von Mais bei sämmtlichen Manipulationsarten der Bierbereitung, welche in Nordamerika im Schwange sind. Köhler und Kamena in Guttenberg, Staat New-Jersey, haben sich im Jahre 1866 die Verwendung von Maismehl, — welches, in den Vereinigten Staaten ein wichtiges Product der Mühlenindustrie, einen grossen Exportartikel bildet — zum theilweisen Ersatz des Malzes, wodurch man wenigstens $1^1/_2$ Dollars per Barrel ersparen könne, patentiren lassen. Der Verf. zieht aber unter möglichst geringer Erwärmung beim Mahlen frisch hergestelltes feines Maisschrot dem im Handel vorkommenden Mehle unbedingt vor, nicht allein in Rücksicht auf die grössere, die Bilanz oft bestimmende Billigkeit des Schrotes, sondern insbesondere wegen der erprobten Haltbarkeit des aus Maisschrot bereiteten Bieres. Erfahrungen, welche er mit längere Zeit aufbewahrtem Maisschrot gemacht hat, berechtigen zu der Annahme, dass aus dem Maismehl des Handels ein sehr haltbares Bier nicht hergestellt werden könne, um so weniger, als der Mais in Amerika sich unter den Mühlsteinen namhaft erhitzt. Als Vorzüge der Maisbrauerei hebt der Verf. hervor:

α) vom ökonomischen und merkantilen Gesichtspunkte: Kein Land der Welt producirt mehr Mais als die Vereinigten Staaten Nordamerika's; Maisbier kann sonach dort als ein nationales Getränke gelten. Guter Mais ist in allen Theilen des Landes leichter anzutreffen, als zum Brauen wohl geeignete Gerste; selbst wenn — nach dem Hohlmaass — der Maispreis so hoch ist als der Gerstenpreis, kann Mais noch mit Vortheil verwendet werden; es ist aber fast in jedem Jahre der Mais viel billiger als Gerste. Bei gleichem Maass giebt Mais etwa ein Drittel mehr Würzextract als Gerstenmalz; da nun 25 bis 40, und selbst mehr Procente der Schüttung in Form von Mais verwendet werden können, so ist die durch die Maismitverwendung erzielte grosse Geldsparung klar ersichtlich.

β) Vom technischen Gesichtspunkte aus sprechen folgende Momente zu Gunsten der Maisbrauerei: a. Maisbier kann fast in jeder gut eingerichteten Brauerei mit den vorhandenen Werkvorräthen bereitet werden; wenn zum Behufe eines regelmässigen und erleichterten Betriebs besondere Einrichtungen

[redacted]

getroffen werden, so sind die Auslagen dafür nur unbedeutend im Vergleiche zu den erreichten Vortheilen. Durch die Maismitverwendung erhöht sich, wie in Früherem schon betont worden ist, die Leistungsfähigkeit einer Brauerei in der Richtung, dass mit den bestehenden Malzbereitungseinrichtungen eine um etwa ein Drittel erhöhte Production von Bier erzielt werden kann. b. Der Mais-Brauprozess ist sehr einfach, keineswegs zeitraubend, bei jeder Braumethode ausführbar. c. Das Abfliessen der Würze geht, eine gute Läuterbodeneinrichtung vorausgesetzt, ohne Anstand, ohne Zusatz träber-lockernder Mittel vor sich. Die Träber sind gleich viel oder mehr werth, als Träber von ausschliesslich aus Gerstenmalz gebrautem Bier. Von einem Beisatz von Chemikalien, irgend welcher gesundheitsschädlicher Substanzen ist keine Rede. d. Die Gährung verläuft ohne Schwierigkeit mit dem gleichen Quantum Stellhefe und der gleichen Ausbeute von ganz guter neugebildeter Hefe, unter denselben Temperatur-Verhältnissen wie die Gährung von nur aus Malz gebrauter Bierwürze. In dieser Hinsicht, so gut wie in jeder anderen, ist der Mais allen anderen Ersatzmitteln des Gerstenmalzes vorzuziehen. Waizen, Hafer, Zuckersyrup, begründen Unterschiede im Gährprozess und in Folge davon auch in der Qualität, im Wohlgeschmack und der Haltbarkeit des Bieres. e. Maisbier klärt sich so gut als wohlgebrautes Malzbier und ist von diesem im Punkte der Feinheit und des spiegelnden Glanzes nicht zu unterscheiden. f. Maisbier ist schliesslich ausgezeichnet durch seine Haltbarkeit, welche sich nach langjährigen europäischen und amerikanischen Er- [redacted]

übrigen drei Flaschen — B_1, B_2 und B_3 —, welche man nicht wurden derselben Temperatur ausgesetzt, wie die erwärmten, näm- m geheizten Locale aufgestellt, wo die Temperatur während des C., während der Nacht 15° C. betrug. Die Flaschen blieben m 1. April an stehen, und zwar B_1 bis zum 18. April, wo der eworfen wurde, A_1, A_3 und B_2 bis zum 25. Mai, A_2 und B_3 bis uni, indem der Verf. täglich die Manometerstände beobachtete. Beobachtungen, deren Details in unserer Quelle mitgetheilt sind, , dass das erwärmt gewesene Bier bis zum 15. Tage gar keine urchmachte und von da an eine langsame Gährung begann, welche und nach etwas stärker zu werden schien, während die nicht Biere schon am dritten Tage eine, und zwar lebhafte Gährung Mit diesen Resultaten der beobachteten Manometerstände stimm- ie bei den Bieren gemachten Beobachtungen der äusseren Erschei- elche in unserer Quelle ebenfalls näher beschrieben sind, überein. t der einzelnen Flaschen wurde zu den angegebenen Zeitpunkten die Flasche A_3 wurde deshalb nicht länger stehen gelassen, weil chon bemerkt, beim Erwärmen den Kork ausgeworfen hatte und r den Versuch alterirt war, aber auch keinen Gegner zum Vergleich e, da auch von B_1 der Kork ausgeworfen war. Die Analysen lgende Resultate in Procenten:

Biere	Alkohol	Extract	Zucker	Dextrin	Essigsäure	Milchsäure
25. Mai 1871	3,7840	6,945	1,447	3,6729	—	0,360
25. Mai 1871	4,480	6,645	1,205	3,7323	—	0,540
30. Juni 1871	3,912	6,833	1,323	3,9114	—	0,1604
30. Juni 1871	3,9405	6,304	1,108	2,7994	0,072	0,504
18. April 1871	4,068	6,823	1,330	3,9564	—	0,2664
25. Mai 1871	3,689	7,024	1,548	3,9169	0,012	0,288
. . . . .	4,276	6,536	1,107	3,5721	—	0,162

e Analysen zeigen theils durch den geringeren Gehalt an Alkohol säure (Gährungssäuren), theils durch den grösseren Gehalt an Zucker und Dextrin der Biere A gegenüber den Bieren B ebenfalls, h das Erwärmen auf 48° C. die Nachgährung in den Flaschen ge- d somit ein Hauptmoment der Conservirung, nämlich die Erhaltung immten Extractgehaltes, erreicht wird. Hiermit ist aber dem Sauer- och nicht vorgebeugt, und es scheint der luftdichte Verschluss für rvirung des Bieres ein ebenso wichtiges Moment zu sein. In der stellung der Analysen ist unter C die Analyse des Bieres beigefügt, nterdessen im Sommerkeller gelagert war; auch aus dem Vergleiche

Wiederschliessen sicher atmosphärische Luft, also Sauerstoff, zugeführt, ch die betreffende Analyse einen Essigsäuregehalt kund gab. Denn bei n Bieren wurde jedenfalls durch die beim Füllen sic[illegible]elnde Koh- ie Luft aus dem Halse der Flaschen vollständig verd[illegible]

[redacted]

dieser Analyse ergiebt sich das beste Resultat für das Erwärmungsverfahren. Die Untersuchung der Biere durch den Geschmack ergab für dieses Verfahren ein nicht minder günstiges Resultat. Die Biere A_1 und A_2 gewährten nämlich noch einen so reinen und glatten Trunk, dass sie nach vorher erfolgter Abkühlung von dem Bier, welches unterdessen in dem mit Eiskästen versehenen Sommerkeller gelagert war, nicht im mindesten unterschieden waren, während die Biere B, gerade nicht sauer, doch einen sogenannten alten Trunk darboten und dadurch den ersteren in der Qualität bedeutend nachstanden. Die wichtige Frage, ob das Bier durch eine halbstündige Einwirkung der constanten Temperatur von 48° C. schal wird, und wie lange es schal bleibt, ist mit Ja zu beantworten; denn die Kohlensäure wird durch das Erwärmen aus dem Biere entwickelt, d. h. sie ist nachher nicht mehr in Lösung, sondern befindet sich zwar unter grösserer Spannung, jedoch nur im Luftraum der Flasche, und eine nach dem Erwärmen abgekühlte Flasche Bier hat keine Spur von Kohlensäure, das Bier ist schal. Es wird erst dann wieder kohlensäurehaltig oder bekommt Leben, wenn ihm durch die wieder beginnende Gährung neue Kohlensäure zugef hrt wird. Die Dauer des schalen Zustandes hängt ganz von der einwirkendenüTemperatur ab und ist, je wärmer, desto kürzer, je kälter hingegen, desto änger. Bei den Versuchen des Verf. war dieser Zustand mit dem 15. Tagel beendet, von wo an ein allmäliges Steigen der Manometer eintrat, und es dürfte mit 40° Manometerstand am 18. bis 21. Tage das Moussiren des Bieres wieder erreicht worden sein.

L. Pasteur[1]) liess sich in Frankreich ein *Brevet d'invention* (auf die

[redacted]

werden. Bei einigermaassen grossen Dimensionen des Apparates ist die Anwendung der Kohlensäure unerlässlich, um der Bildung von pathologischen Fermenten vorzubeugen. Die Benutzung von vorher ausgeglühter oder durch Baumwolle filtrirten Luft anstatt der Kohlensäure ist bis zu einem gewissen Grade statthaft. Eine kleine Menge Luft ist übrigens nicht nur nicht schädlich, sondern kann sogar die spätere Qualität des Bieres erhöhen. Das Vacuum, das in den Apparaten während des Abkühlens die Würze sich bildet, lässt sich auch dadurch ersetzen, dass man die Apparate mit einem warm erhaltenen Gefässe mit Maische angefüllt, communiciren lässt. Von Wichtigkeit ist auch, dass Pasteur, wenn die Hefe in einem der Gährgefässe verdorben ist, sie durch den Weinhefenpilz (*Mycoderma vini*) ersetzt. Wir werden im nächsten Jahresbericht auf das Rachebier, dessen Bereitung „eine radikale Umwälzung in dem Brauverfahren in Aussicht stellt", ausführlich zurückkommen.

Leconte[1]) (in Paris) liess sich (in England) ein Verfahren der Bierbrauerei ertheilen, welches einfach darin besteht, dass man dem Malze beim Einmaischen Reis- oder Maisstärke zusetzt (geschieht bekanntlich seit langer Zeit auch ohne Patent. d. Red.).

Hajek[2]) theilt von Fr. Stolba ausgeführte Analysen von Pilsner Bier mit:

α) *Gefrorenes Exportbier der 1. Actien-Brauerei.*

Alkohol	4,95	
Extract	6,49	
Wasser	88,56	
	100,00	(Extractgehalt oder Würze 16 Proc.)

β) *Ungefrorenes Exportbier.*

Alkohol	4,86	
Extract	5,93	
Wasser	89,21	
	100,00	(Extractgehalt der Würze 15,2 Proc.)

Die Acidität Münchener Biere des Jahres 1871 ist A. Metz[3]) zu bestimmen versucht worden. Eine geringe Menge freier Säure kommt, auch abgesehen von dem wesentlich erforderten Kohlensäuregehalte, dem Biere normal zu. Für die Beurtheilung des Bieres hinsichtlich seines Säuregehaltes handelt es sich also nur darum, zu entscheiden, ob diese normale Acidität oder ihr Spielraum überschritten ist oder nicht. Die Bestimmung der freien Säure (excl. Kohlensäure) im Biere wird gegenwärtig in der Weise ausgeführt, dass man zu einem bestimmten Volumen (100 Kubikcentim) des zu prüfenden Bieres allmälig aus einer Bürette Normalalkali (d. h. Kali- oder Natronlauge, die im Kubikcentimeter resp. ein Aequivalent Kali (47,1) oder Natron (31) in Milligramm enthält) eintropfen lässt und zeitweise mit Hilfe des Glasstabes eine Probe der Mischung auf neutrales (violettes) Lakmuspapier (wie der übrige Bedarf zu dieser Probe zu beziehen durch P. Zeiller jun., Theresienstrasse 28 in München) bringt. Jedes Bier

1) Leconte, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 302.
2) Hajek, Der bayer. Bierbrauer 1872 Nr. 5 p. 74.
3) A. Metz, Bayer. Bierbrauer 1871 Nr. 12; Polyt. Centralb. 1872 p. 341.

reagirt auf derartiges Papier schon durch seinen Kohlensäuregehalt sauer, d. h. röthet den violetten Farbstoff; nach dem Abdunsten der Kohlensäure erscheint indess die Wirkung des Gehaltes an freier Säure im engeren Sinne (Essigsäure, Milchsäure etc.). Im Versuche unterstützt man das Abdunsten der Kohlensäure durch mässiges Erwärmen, z. B. auf einem über ein Wasserbad gestellten Teller. Es ist auf solche Weise und bei Anwendung des äusserst empfindlichen violetten Lakmuspapieres nicht schwer, die jeweilige Acidität eines Bieres mit einer für die Praxis völlig genügenden Sicherheit zu bestimmen. Als Beispiele, und um die bezüglichen Schwankungen unter den gangbaren Bieren anschaulich zu machen, lässt der Verf. hier die Ergebnisse einer zu Anfang des Monats October 1871 mit Bieren von ihm ausgeführten Reihe von Versuchen folgen.

	Normal-Natronlauge auf 100 Kubikcentim. Bier
Hofbräuhaus . .	1,8 Kubikcentim.
Leistbräu . . .	1,8 ,,
Zacherl	1,8 ,,
Löwenbräu . . .	2,0 ,,
G. Pschorr . . .	2,0 ,,
Sternecker . . .	2,2 ,,
Metzgerbräu . . .	2,2 ,,
Singlspieler . . .	2,4 ,,
Spatenbräu . . .	2,6 ,,

Die Schwankungen zwischen 1,8 und 2,6 Kubikcentim. Normal-Natron- [redacted]

redeten Verwendung von Potasche zur Neutralisation sauren Bieres, oder
ı schalem Biere durch eine künstliche Mousse aufzuhelfen, auch vom prak-
ichen Gesichtspunkte aus ein gewisses Interesse erwecken. Lag doch die
age nahe, ob solche durch Zusatz von Potasche corrigirte Biere nicht in
estalt des erwähnten Niederschlages eine Entziehung wesentlicher Substanz
leiden, und gewann diese Frage doch, da die qualitative Prüfung den Nie-
rschlag als wesentlich aus Phosphorsäure, Magnesia und Kali zusammen-
setzt finden liess, und durch die Entfernung der Phosphorsäure in Form
eser Ausscheidung die alimentäre Bedeutung des fraglichen Bieres wesent-
h alterirt werden könnte, erhöhte Bedeutung. Da einige vorläufige Ver-
che ergeben hatten, dass das Entstehen des Niederschlages überhaupt, wie
mentlich die charakteristische krystallinische Beschaffenheit von der Menge
s kohlensauren Kalis abhängt, so suchte Verf. zunächst dieses günstige
erhältniss näher festzustellen. Zu 6 Proben von je 25 Kubikcentim. Mün-
ener Schenkbier wurden resp. 25, 20, 15, 10, 5 und 2 Kubikcentim. einer
ösung von reinem kohlensauren Kali gefügt, welche in 1000 Kubikcentim.
),04 Grm. kohlensaures Kali enthielt. Die drei ersten Proben mit 25, 20,
ıd 15 Kubikcentim. der Kalicarbonatlösung hatten nach 24 Stunden an der
and des Gefässes eine wohl ausgebildete krystallinische Aussonderung in
rhältnissmässig reichlicher Menge abgeschieden. Bei den drei übrigen
oben mit resp. 10, 5 und 2 Kubikcentim. der Lösung von kohlensaurem
ali wurde der Niederschlag sichtlich immer geringer, so dass bei der letzten
ır vereinzelte Krystalle sich an die Gefässwand angeheftet hatten. Diese
tzte Probe enthielt, wie sich durch Rechnung ergiebt, so viel kohlensaures
ali, dass es auf 1000 Kubikcentim. der Mischung 4,4 Grm. ausmacht. Bei
esem Verhältniss entstand, wie erwähnt, nur ein ganz unbedeutender, und
einer durch Auflösen von 4,4 Grm. kohlensaurem Kali in 1000 Kubik-
ntim. blossem Bier bereiteten Flüssigkeit entstand gar kein irgend nennens-
erther Niederschlag. Man gewinnt hiermit einen Fingerzeig für die Beur-
eilung des Einflusses, den ein Zusatz von Potasche zum Bier im oben ange-
uteten Sinne auf den Phosphorsäuregehalt desselben ausüben kann. Die
m Biere factisch zugesetzt werdenden Mengen von Potasche sind ohne
ergleich geringer. Bei Anwendung einer angemessenen Menge von kohlen-
urem Kali erhält man aus 1 Liter Bier etwa 1 Grm. des erwähnten Nieder-
hlages. Auf folgende Weise erhielt der Verf. denselben in schön ausge-
ldeten Krystallen. Das Bier wurde zum Sieden erhitzt, und nun die mög-
hst concentrirte wässerige Lösung von reinem kohlensauren Kali (10 Grm.
o Liter Bier) zugefügt und gut mit dem Bier gemischt. Auf diese Weise
heidet sich die beabsichtigte Fällung erst nach längerer Zeit, dafür aber
vortrefflichen Krystallindividuen aus der übrigens vollkommen klar und
anzhell bleibenden, nur dunkler gewordenen Flüssigkeit aus, ohne jede Bil-
ıng eines flockigen Antheiles. Der Niederschlag wurde von dem Verf. und
n V. Griessmayer mit genügend übereinstimmenden Resultaten analy-
rt, und aus diesen Analysen ergiebt sich, dass derselbe wasserhaltige
hosphorsaure Kali-Magnesia $MgK(PO_4) + 6H_2O$ (oder KO,
$MgO, PO_5 + 12HO$) ist.

Gewerbestatistisches über Bierbrauerei[1]). Die Bierbrauerei hat in neuerer Zeit in Deutschland eine hohe und immer noch steigende Bedeutung gewonnen. Auch die qualitative Leistung der deutschen Brauereien ist eine hervorragende, das von den deutschen Brauern erzeugte Exportbier macht in neuerer Zeit an allen überseeischen Märkten den englischen Bieren Concurrenz.

Im Jahre 1870 waren in sämmtlichen dem (vormaligen) norddeutschen Bund angehörigen Staaten 11574 gewerbliche Brauereien vorhanden, von welchen indess nur 10489 sich im Betrieb befanden. Was den Betriebsumfang der letzteren betrifft, so fanden sich unter denselben 465, welche über 2000 Ctr. Braumalz versteuerten, 655, welche über 1000 bis 2000 Ctr., 4922, welche über 100 bis 1000 Ctr. und 4447, welche 100 Ctr. und darunter versteuerten. Der Betrag der im Jahre 1870 aufgekommenen Braumalzsteuer belief sich nach Abzug der Vergütungen, Ausfuhrbonificationen etc. auf 3,466,093 Thlr. oder 3 Sgr. 7 Pfg. pro Kopf. Nach diesem Ertrag berechnet sich das zur Bierbereitung verwendete Brauschrot auf 5,199,139$^{1}/_{2}$ Ctr. und das daraus gewonnene Bier auf 779,870,925 Quart (à 1,145 Liter) oder 26,8 Quart pro Kopf. In Preussen hat sich allerdings die Zahl der gewerblichen Brauereien von Jahr zu Jahr vermindert, weil durch die Einführung und alljährlich gesteigerte Fabrication des bayerischen Bieres viele kleinere, nur handwerksmässig betriebene Brauereien genöthigt worden sind, ihren Betrieb einzustellen. Während in den alten Provinzen an solchen im Jahr 1846 noch 8142 im Betrieb waren, fiel deren [redacted]

er Brauereibetrieb in den einzelnen Provinzen stellt sich folgender-
ar:

	Gewerbl. Brauereien	Brausteuer
ssen	341	170507 Thlr.
ussen	114	85195 ,,
n	193	74774 ,,
.	193	59407 ,,
iburg	541	270885 ,,
n	1099	328120 ,,
.	769	317120 ,,
ig-Holstein	375	73714 ,,
er	438	120713 ,,
alen	1074	200538 ,,
Nassau [1]	664	202921 ,,
nd	1921	395504 ,,
Thür. Verein gehörenden Landestheile	116	42841 ,,

ächst Preussen hat das Königreich Sachsen einen sehr bedeutenden
ibetrieb; es bestehen namentlich in Dresden, Leipzig, Chemnitz,
, Meissen, Riesa, Freiberg etc. grössere Etablissements, welche allen
nforderungen entsprechend eingerichtet sind, rationell betrieben werden
h eines ausgedehnten Absatzes erfreuen. Im Jahre 1870 standen 705
liche Brauereien im Betrieb. Das gesammte Steueraufkommen betrug
7 Thaler und berechnet sich danach die verarbeitete Malzmenge auf
5½ Centner, die Bierproduction auf 1,050383 Tonnen oder 43,3
pro Kopf.

er Brauereibetrieb in den übrigen norddeutschen Staaten war 1870
er:

	Gewerbliche Brauereien	Braumalz-steuer Thlr.	Bierproduct. pro Kopf der Bevölkerung Quart
urg	25	2453	10,5
.	28	9190	45,7
.	210	35034	30,6
iburg	174	46829	16,6
-Weimar	229	56082	45,2
urg	167	16535	13,3
hweig	94	45388	32,8
-Meiningen	306	47728	59,6
rg	108	35256	55,9
-Gotha	202	57274	77,6
.	90	30565	34,9
zburg-Rudolstadt	130	19763	59,1
Sondershausen	61	13577	45,3
. L.	45	7328	37,2
. L.	77	25305	67,1

Unter den süddeutschen Staaten nimmt **Bayern** hinsichtlich des Um-fanges seines Brauereibetriebes eine besonders hervorragende Stelle ein. Der bayerische Brauereibetrieb hat vorzugsweise in Oberbayern (München, Weihen-stephan), Niederbayern (Landshut), den fränkischen Provinzen (Nürnberg, Erlangen, Culmbach, Kitzingen, Aschaffenburg), Schwaben (Augsburg) und der Pfalz (Ludwigshafen und Kaiserslautern) seinen Sitz. Die Brauereien liefern ein Product, das weit über die Grenzen des deutschen Reiches hinaus sein Absatzgebiet hat und immer mehr ausdehnt. Nicht blos in Bayern, sondern sogar im ganzen deutschen Reich ist München diejenige Stadt, welche die bedeutendste Brauerei treibt; es wird dort allein mehr als der zehnte Theil der Gesammtmasse des im ganzen Königreich fabricirten Bieres erzeugt. Die Bedeutung der Brauerei Bayerns lässt sich aus den nachfolgenden statistischen Angaben erkennen:

	Zahl der Brauereien	Bierproduction	Werth der Production
		Eimer	Gulden
1859/60	5123	10,343415	52,316516
1860/61	5122	7,934157	53,510172
1861/62	5417	10,672578	54,973107
1862/63	5424	11,878698	60,945723
1863/64	5518	12,494133	66,779412
1864/65	5548	12,935230	65,881027
1865/66	5871	13,667744	75,042533
1866/67	5145	12,157462	71,691744
1867/68	5091	11,800805	69,949000
1868/69	5105	12,632595	84,044214
1869/70	5137	11,803549	68,245459

Von der Production des Jahres 1869—70 sollen circa 400000 Eimer nach dem Auslande abgesetzt worden sein, so dass also für den eigenen Consum circa 11,400000 Eimer verblieben sind. Hiernach treffen, wenn man 1 Eimer = 60 Quart preussisch rechnet, als jährlicher Verbrauch auf den Kopf der Bevölkerung in Bayern 142 Quart Bier. Die 22 Brauereien **Nürnbergs** verbrauten im Jahre 1871—72 82,830 Scheffel (à 2,22 Hec-toliter) Malz (gegen 68,938 Scheffel im Jahr 1870—71 und 59,001 Scheffel im Jahr 1864—65) und zwar verbrauchten an Malz

Heinr. Henninger	40,516	Hectoliter
Frhr. v. Tucher	32,302	„
J. G. Zeltner	14,877	„
Gebr. Lederer	14,629	„
J. G. Reif	13,870	„
J. M. Bernreuther	10,866	„

Die 12 Brauereien **Augsburgs** haben im verflossenen Sudjahr 74,744 Scheffel, die 18 Brauereien **Münchens** 221,651 (die Spatenbrauerei allein 68,751 Scheffel versotten.

ttemberg gehört ebenfalls zu denjenigen Ländern, in welchen ıng und der Verbrauch von Bier bedeutende Fortschritte gemacht ımt in dieser Beziehung, im Verhältniss zu seiner Bevölkerung, nach nächste Stelle in Deutschland ein. Die Zahl der im Betrieb be- Brauereien beträgt circa 2500 und sind von denselben im Jahr ı 4,627000 Simri (1 Simri = 22 Zollpfund) Malz verarbeitet twa $^1/_{10}$ dieser Production liefern allein die Brauereien in Stuttgart. uch von Bier berechnet sich für Württemberg durchschnittlich auf r pro Kopf der Bevölkerung.

in Baden und Hessen hat sich der Betrieb der Brauereien in Jahren gehoben, obwohl in beiden Ländern an die Stelle des Local- elcher anderwärts die Hauptstütze der Bierproduction ist, vielfach nsum tritt.

ˌxport deutscher Biere nach dem Auslande hat immer grössere n angenommen und es betrug die jährliche Ausfuhr im Durchschnitt:

1836—1840	36,540 Centner
1841—1845	39,546 ,,
1846—1850	44,359 ,,
1851—1855	52,862 ,,
1856—1860	108,042 ,,
1861—1865	209,459 ,,
1866—1870	287,315 ,,

ˌxport ist sonach seit 1836 um das Achtfache gestiegen; im Jahre g derselbe überhaupt 342,172 Ctr., von welchen 115,947 Ctr. ırg, 70,896 Centner nach Frankreich, 65,918 Centner nach den n, 38,182 Centner nach der Schweiz, 19,239 Centner nach Bremen, ıtner nach Belgien, 11,054 Centner ostseewärts, 5376 Centner reich gingen. Allerdings hat auch die Einfuhr von Bier in das ebiet erheblich zugenommen, namentlich seitdem der Eingangszoll 865 von $2^1/_2$ Thlr. auf $^2/_3$ Thlr. vom Centner ermässigt worden urchschnittliche Einfuhr betrug:

1836—1840	5,022 Centner
1841—1845	7,478 ,,
1846—1850	7,685 ,,
1851—1855	8,919 ,,
1856—1860	10,685 ,,
1861—1865	22,607 ,,
1866—1870	115,573 ,,

870 allein kommen 116,961 Centner in Betracht, von welchen ıtner aus Oesterreich, 13,998 Centner aus Hamburg, 6,535 Centner und 4,959 Centner aus Bremen eingeführt worden sind.

Thausing[1]) bringt Notizen über den Stand der Bier- in Oesterreich und in Norddeutschland. Statistische

[1]) Thausing, Polyt. Centralbl. 1872 p. 339.

[redacted]

Notizen über die **Bierbrauerei** in **Oesterreich-Ungarn** sind von österreichischer Seite [1]) veröffentlicht worden.

Literatur.

Bierproductionskarte von Oesterreich-Ungarn. Von **Gust. Noback**, Brauerei-Ingenieur. Prag, 1872. J. G. **Calve'sche** Universitätsbuchhandlung.

Im Jahresbericht 1871 p. 662 hatten wir Gelegenheit, die gewissenhafte und interessante Arbeit zu besprechen, in welcher der vortheilhaft bekannte Brauerei-Ingenieur Gust. Noback in Prag die statistischen Verhältnisse der Brauerei in Oesterreich-Ungarn behandelte. Die Hauptresultate dieser Arbeit hat nun der Verf. in übersichtlicher Weise in der vorliegenden Karte zur graphischen Darstellung gebracht und damit einen sehr dankenswerthen Beitrag auf einem nur wenig bebauten Gebiete geliefert. Die Bierproduction der einzelnen Länder ist auf dieser Karte durch farbige Streifen dargestellt, die sämmtlich gleiche Höhe haben, in ihrer Breite aber nach dem Maassstabe bemessen sind, dass jeder Millimeter eine Bierproduction von 5,000,000 Liter repräsentirt. Am Rande der Karte sind mehrere auf die Bierstatistik bezügliche Tabellen beigedruckt.

D. *Spiritusbereitung.*

E. **Schulze** und **Märker** [2]) haben in einer grösseren Arbeit über den Brennereiprozesss nachgewiesen, dass das Ferment des Malzauszugs, die [redacted]

was mit den Versuchen von Musculus,[1]) Lermer und Schwarzer[2]) übereinstimmt.

Flechten-Spiritus (Moos-Spiritus)[3]). In St. Petersburg, und namentlich in den nördlichen Gouvernements Russlands, gewinnt ein neuer Gewerbszweig eine grosse Ausdehnung.[4]) Man fabricirt in Finnland, im Gouvernement Archangel, Pskow, Nowgorod aus Flechten und Moosen, die dort in massenhafter Fülle wachsen, Branntwein und Spiritus. Diese neue Art Spiritus zu gewinnen, tauchte zuerst in Schweden auf und wurde von da nach Finnland übertragen. Auf der letzten russischen Industrie-Ausstellung befand sich solcher Spiritus aus der Brennerei in Wincilas und der Lewin'schen Fabrik in der Stadt Borgo, sowie aus der Fabrik von Zadler und Fürst Trabirki in Petersburg. Deutsche, englische und französische Fabrikanten waren mit der Qualität sehr zufrieden. Im Norden Russlands bringt dieser Industriezweig einen Reingewinn von beinahe 100 Proc. und in den inneren Gubernien von 40 — 100 Procent. Je mehr Flechtenspiritus erzeugt wird, desto mehr werden Cerealien den Bewohnern zu Gute kommen.

C. G. Zetterlund[5]) theilt seine Erfahrungen über die Bereitung von Branntwein aus Sägespänen[6]) mit. Der Genannte hat in der Flechtenbrennerei zu Hulta einige Versuche angestellt, um Branntwein aus Sägespänen zu bereiten. Für diese Versuche wurde das Kochen in einem gewöhnlichen Flechtenkessel mit einem Dampfdruck von 0,116 Kilogr. per Quadratcentimeter bewerkstelligt. Es wurden eingelassen:

	9,0 Centner	Sägespäne von Fichte und Tanne (sehr wasserhaltig),
	0,7 ,,	Salzsäure von 1,18 spec. Gewicht und
	30,7 ,,	Wasser (500 Kannen, ca. 1400 Quart),
zusammen	40,4 Centner.	

Nach $8^1/_2$ stündigem Kochen enthielt die Sägespänmasse 3,33 Procent Traubenzucker, nach 11 stündigem Kochen 4,38 Procent. Eine weitere Steigerung der Quantität des Traubenzuckers war nicht zu erlangen. Es waren also im Ganzen erhalten $4^{38}/_{100} \cdot 40,4 = 1,77$ Centner Traubenzucker, was 19,67 Procent vom Gewicht der Sägespäne ausmacht. Die Säure in der fertig gekochten Sägespäne-Maische wurde darauf mit Kalk neutralisirt, so dass die abgekühlte und zum Gähren fertige Maische $^1/_2$ ^{0} Säure nach Lüdersdorff's Säureprober enthielt. Die Maische hatte die Temperatur von 30^0, als die aus nur 20 Pfund Malzschrot bereitete Hefe zugesetzt wurde. Nach 96 Stunden war die Maische ausgegohren, und es wurde dann durch die

1) Vergl. Jahresbericht 1860 p. 335; 1862 p. 404; 1869 p. 396; 1870 p. 378.
2) Jahresbericht 1870 p. 447.
3) Vergl. Jahresbericht 1869 p. 475; 1870 p. 494 und 495; 1871 p. 647.
4) Archiv der Pharm. CC p. 243; Chem. Centralbl. 1872 p. 545.
5) C. G. Zetterlund, Durch neue Zeitschrift für deutsche Spiritusfabrikation 1872 in Jahrb. für Pharmacie 1872 XXXVII p. 185; Dingl. Journ. CCIII p. 421; Polyt. Centralbl. 1872 p. 208.
6) Jahresbericht 1855 p. 221; 1856 p. 385; 1859 p. 400; 1866 p. 466; 1867 p. 486.

Destillation eine Ausbeute von 26,5 Kannen (61 Quart) Branntwein von 50 Procent bei + 15° erhalten, vollkommen frei von Terpentingeruch und Geschmack und im hohen Grade rein schmeckend. Es ist anzunehmen, dass die Bereitung von Branntwein aus Sägespänen im grossen Maassstabe gelingen wird, wenn man durch fortgesetzte Versuche gefunden hat, mit wie viel Wasser man die Säure verdünnen muss, und wie lange man das Sieden fortzusetzen hat. Denn diese beiden Factoren üben den grössten Einfluss auf die Zuckerbildung aus. Wenn es gelänge, die gesammte Cellulose der Sägespäne in Traubenzucker zu verwandeln, so würde man von jedem Centner lufttrockener Sägespäne wenigstens 12 Kannen (27,4 Quart) Branntwein von 50 Procent bei + 15° erhalten. Die Sägespäne von Laubbäumen würden wahrscheinlich die besten Resultate liefern.

Suter Naef[1]) hat den Kumys (Milchwein)[2]), welcher in Davos (Canton Graubünden) als Nachahmung des ächten russischen Kumys fabricirt wird, analysirt. Das spec. Gewicht desselben ist 1,1285 bei 50°. Davoser Kumys enthält

	in 100 Gramm	per Liter
Wasser	90,346	890,628
Alkohol	3,210	36,228
Milchsäure . . .	0,190	2,560
Zucker	2,105	23,760
Albuminose . . .	1,860	20,991
Butter	1,780	20,089
Unorganische Salze	0,509	5,744
Freie Kohlensäure .	0,177	1,997

Von altem russischen Kumys unterscheidet er sich durch seinen Gehalt an Zucker und bedeutenden Mindergehalt an Milchsäure. Werden Alkohol und Milchsäure auf Zucker zurückgerechnet und dann mit der Analyse frischer guter Kuhmilch verglichen, so erscheint es wahrscheinlich, dass der Davoser Kumys einfach aus abgerahmter Kuhmilch durch Zusatz einiger Procente Zucker und Einleiten der Alkoholgährung durch Hefe dargestellt wird.

C. Schwalbe[3]) löst condensirte Milch in Wasser, setzt zu der Lösung Milchsäure, Citronensäure und Rum, imprägnirt die Flüssigkeit mit Kohlensäure und nennt sein Gebräu Kumys.

C. Widemann[4]) wendet Ozon an, um den empyreumatischen Geruch von Whisky, sei derselbe aus Gerste oder aus Mais bereitet, zu zerstören, mit anderen Worten, um Branntwein zu entfuseln[5]).

---

1) Suter Naef, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 286; Polyt. Centralbl. 1872 p. 1031; Polyt. Notizbl. 1872 p. 342; Chemic. News 1872 Nr. 647 p. 191.

2) Jahresbericht 1856 p. 242; 1860 p. 422.

3) C. Schwalbe, Berl. klin. Wochenschrift 1872; Jahrbuch für Pharm. 1872 XXXVIII p. 44; Chem. Centralbl. 1872 p. 568.

4) C. Widemann, Monit. scientif. 1872 Nr. 369 p. 733.

5) Vergl. P. Rumine d. Jahresbericht p. 549.

E. Erlenmeyer[1]) bespricht die Darstellung von absolutem kohol. Die bisher gebräuchlichen Verfahrungsweisen zur Darstellung isserer Mengen von absolutem Alkohol sind meist sehr zeitraubend, da die Anwendung kommenden Entwässerungsmittel, wie kohlensaures Kali, entsserter Kupfervitriol, entwässertes gelbes Blutlaugensalz, Aetzkalk, Aetzyt etc., dem Weingeist das Wasser erst bei längerer Einwirkung entziehen. t den drei erst genannten Substanzen ist es selbst bei mehrtägiger Berührung l häufigem Schütteln nicht möglich, vollkommen absoluten Alkohol zu erlen. Mendelejeff,[2]) der bei seiner Arbeit über die Verbindungen Weingeistes mit Wasser die verschiedenen Mittel zur Darstellung absoluten cohols einer eingehenden Prüfung unterzogen hat, erklärt den Aetzkalk für praktischste Entwässerungsmittel des Weingeistes. Er sagt a. a. O.: ie Stücke des Aetzkalks müssen den Alkohol, der mindestens ein specifisches wicht von 0,792 bei 20^0 haben muss, überragen. Nach 2 Tagen ist alles isser entzogen. Will man aber schon nach 2 bis 3 Stunden destilliren, ist ein vorhergehendes halbstündiges Erwärmen auf 50 bis 60^0 absolut hwendig". Bei diesem Verfahren sind aber nur die mittleren Portionen Destillats wasserfrei zu bekommen. Der Verfasser hat das Mendeleff'sche Verfahren dahin abgeändert, dass er den Weingeist mit dem Kalk hrend einer halben bis ganzen Stunde auf dem Wasserbad am Rückflusshler zum Sieden erhitzt, dann den Kühler umkehrt und den Alkohol abtillirt. Er hat so das ganze Destillat in wasserfreiem Zustande bekommen. thält der Weingeist mehr als 5 Procent Wasser, so ist es nur nöthig, ihn ei oder mehr Mal derselben Behandlung zu unterwerfen. Ist der Weingeist ir wasserhaltig, so darf man nicht gleich bei der ersten Kochung den Kalk er die Flüssigkeit hervorragen lassen; man füllt am besten den Raum, welchen Alkohol einnimmt, nur zur Hälfte mit Kalkstücken an, weil sonst das fäss durch die rasche Hydratbildung aus einander getrieben werden kann. merhin lassen sich auf diese Weise mehrere Liter Weingeist in einigen inden in absoluten Alkohol überführen.

Berthelot[3]) giebt ein Mittel an der Erkennung des Alkohol's. s Chlorbenzoyl wird von kaltem und selbst von lauwarmem Wasser nur sehr igsam zersetzt, wenn aber das Wasser Alkohol enthält, so bildet sich sofort nzoësäure-Aether, der sich in dem überschüssigen Chlorbenzoyl auflöst. Um darin nachzuweisen, erwärmt man nach Berthelot einen Tropfen davon t wässriger Kalilauge, die das Säurechlorid fast momentan löst, ohne sofort f den Aether einzuwirken. Die Reaction ist noch sehr empfindlich bei bis 25 Kubikcentimeter Wasser, die $^1/_{100}$ Alkohol enthalten. Selbst bei $_{000}$ Alkohol lässt sich der Geruch des Aethers deutlich wahrnehmen.

---

1) E. Erlenmeyer, Annal. der Chemie und Pharm. CLXX p. 249; Dingl. irn. CCIII p. 421; Polyt. Centralbl. 1872 p. 80; Chem. Centralbl. 1872 p. 20.

2) Zeitschrift für Chemie 1865 p. 260.

3) Berthelot, Compt. rend. LXXIII p. 496; Annal. der Chemie und Pharm. XII p. 192; Dingl. Journ. CCIV p. 164; Deutsche Industriez. 1872 p. 138.

Literatur.

W. Merkel, Sammlung von saccharometrischen Tabellen zur rationellen Anwendung des Densi-Saccharometers in der Brennerei und Brauerei. Leipzig 1872, Quandt und Händel.

Eine Anzahl von für jeden Brennerei-Besitzer oder Leiter, sowie für jeden Bierbrauer unentbehrlichen und warm zu empfehlenden Tabellen, welche sofort zeigen: 1. Wieviel 100 Liter Würze von verschiedenem specif. Gewicht (Densität) und verschiedener Gradstärke bei 15° C. = 12° R. Normaltemperatur in der Luft wiegen, 2. wieviel Kilogramm Zucker (Extract) in 100 Kilogramm oder 100 Liter Würze enthalten sind, 3. wieviel Liter Würze in 100 Kilogramm enthalten sind, 4. wie aus der scheinbaren Gradstärke sich die wahren Gewichts- oder die wahren Volum-Procente Zucker (Extract) ermitteln lassen, 5. wie aus dem specif. Gewicht der Kartoffeln die Reichhaltigkeit an Stärkemehl und die Trockensubstanz zu erkennen ist, 6. wie sich die Angaben des englischen Saccharometers nach Richardson zum specif. Gewicht verhalten, 7. welche Quantitäten Material (1. Roggenschrot mit trockenem Malzschrot oder grünem Malz, 2. Mais mit trockenem Malzschrot oder grünem Malz, 3. Kartoffeln von 14—26 Procent Stärkemehl und Malz, 4. Rübenmelasse) zur Herstellung der Brennereimaische erforderlich sind und welchen Grad von Concentration derselben man bei guter Zuckerbildung zu erwarten hat, 8. wieviel Volum-Procente absoluter Alkohol durch die Gährung in der Brennereimaische und Bierwürze gebildet wurden, und zwar a. für Maische aus stärkemehlhaltigen Substanzen, b. für Maische aus zuckerhaltigen Substanzen und Bierwürze, c. für Maische von Zuckerrübensyrup (Melasse), 9. den relativen Werth der Bierwürze zu abgelagertem Malz und Bestimmung des unvermeidlichen Verlustes bei deren Gewinnung, 10. die Quantität und Qualität von Bierwürze, welche von altem abgelagerten (35—40 Tage) und von frisch gedörrtem Gerstenmalz zu erwarten ist, 11. Bestimmung des scheinbaren und des wahren Vergährungsgrades (scheinbare und wirkliche Attenuation) der Brennermaische und Bierwürze, 12. Specifisches Gewicht (Densität) für $^1/_{10}$ Volumprocente absoluten Alkohol und einfache Verwandlung der Volum- in Gewichtsprocente etc. Den Tabellen ist eine Erläuterung mit Beispielen zur Anwendung derselben beigegeben.

E. *Essigbereitung.*

C. Widemann[1]) stellt Essig dar durch Einwirkung von Ozon auf mit Wasser verdünnten Whisky. Das Verhältniss des Wassers zum Whisky war wie 1 : 7. In der Fabrik zu White-Plains in der Union werden täglich 90 Barils à 40 Gallons Essig nach diesem Verfahren dargestellt.

T. Schwarz[2]) (in New-York) liess sich (für England) ein Verfahren der Fabrication von Holzessig geben. Das Holz wird langsam bis auf 120° erhitzt, um den grössten Theil der Feuchtigkeit auszutreiben, bevor die eigentliche Destillation des Essigs beginnt. Das zurückbleibende Material ist trocken und hart und für verschiedene Zwecke in den Künsten anwendbar.

---

1) C. Widemann, Monit. scientif. 1872 Nr. 369 p. 733.
2) T. Schwarz, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 63.

Fleisch und Präserviren desselben.

P. Petersen[1]) hat die Schwankungen im Wasser-, Fett- und Stickstoffgehalte des Fleisches, in einer musterhaften Arbeit wissenschaftlich beleuchtet. Wir geben daraus einen ausführlichen Auszug. Es sind in jüngster Zeit von verschiedenen Seiten Einwürfe gemacht worden gegen die Zulässigkeit der Annahme von Voit, dass der Stickstoffgehalt des frischen Fleisches nur zwischen engen Grenzen schwanke, dass man ferner, ohne einen erheblichen Fehler zu begehen, bei Untersuchungen über den Stoffwechsel auf 100 Gramm Fleisch 3,4 Gramm Stickstoff in Rechnung bringen könne. So behauptet Seegen,[2]) gestützt auf Analysen von Toldt und Nowak, die im Laboratorium von Schneider ausgeführt wurden, dass der Stickstoffgehalt des Fleisches stets mehr als 3,4 Procent betrage. Schenk[3]) kommt bei seinen Untersuchungen über die Stickstoffgrösse des Fleisches zu dem Resultate, dass man überhaupt auf eine einigermaassen genaue Zahl für dieselbe Verzicht leisten müsse. In Anbetracht der Wichtigkeit, welche die Stickstofffrage für alle Forschungen auf dem Gebiete des Stoffwechsels hat, unternahm es der Verfasser auf Veranlassung von Stohmann, das Fleisch verschiedener Thiere einer näheren Prüfung zu unterziehen, um einen möglichst weiten Ueberblick über die Schwankungen im Stickstoffgehalte und über die Ursachen, welche dieselben hervorrufen, zu gewinnen. Die Stickstoffgrösse des Fleisches ist aber, wenn man von dem Aschengehalte, der nach Voit bei verschiedenen Fleischarten nur wenig variirt, absieht, abhängig von dem Wasser- und Fettgehalt und angeblich von dem vermehrten oder verminderten Auftreten von Bindegewebe und elastischem Gewebe in demselben, die nach Schenk's Beobachtungen einen bedeutend grösseren procentischen Stickstoffgehalt als das Fleisch haben sollen. Es mussten also diese drei Factoren, welche die Grenzen, zwischen denen sich der Stickstoffgehalt bewegt, wesentlich zu modificiren vermögen, mit in den Kreis der Untersuchungen gezogen werden.

Als Material für die Untersuchungen diente das Fleisch vom Pferde, Ochsen, Hammel, vom Kalbe und Schweine, und zwar jedesmal von zwei Individuen. Die Proben wurden bei jedem einzelnen Thiere zwei Körpertheilen, dem Vorder- und Hinterschenkel, sofort nach dem Schlachten entnommen und in mit Glassstöpseln versehenen Flaschen transportirt, so dass sie in der Regel noch warm zur Untersuchung kamen. Auf diese Weise wurde dem Verdunsten von Wasser so weit wie möglich vorgebeugt. Das Fleisch wurde dann mit Messer und Scheere sorgfältig von Fett und Sehnen befreit, in dünne Scheiben geschnitten, auf Tellern ausgebreitet, rasch gewogen, im Trockenschrank bei

1) P. Petersen, Zeitschrift für Biologie VII p. 166; Chem. Centralbl. 1872 p. 280.
2) Wiener Anz. 1870 p. 230.
3) Wiener Sitzungsberichte 1870 Jan. p. 121.

einer Temperatur von circa 70° C. lufttrocken gemacht und wieder gewogen. Nach dem Pulvern bestimmte man in kleinen Proben der lufttrockenen Masse den Gehalt an Trockensubstanz. In der folgenden Tabelle sind die Resultate der Wasserbestimmungen, jedoch nur mit Angabe des verwendeten frischen Fleisches und der diesem entsprechenden Trockensubstanz aufgeführt.

I.

Fleisch vom	Körpertheil, dem das Fleisch entnommen	Frisches Fleich in Grammen	Entsprechende Trockensubstanz	Procentgehalt an festen Substanzen	Procentgehalt an Wasser
Rinde A	Vorderschenkel (a)	120,30	27,40	22,78	77,22
	Hinterschenkel (b)	127,71	30,97	24,25	75,75
Rinde B	a	65,44	14,29	21,84	78,16
	b	82,66	20,49	24,79	75,21
Schweine A	a	73,50	18,46	25,11	74,89
	b	83,87	21,81	26,01	73,99
Schweine B	a	80,13	19,12	23,86	76,14
	b	89,05	25,00	28,07	71,93
Hammel A	a	92,67	22,04	23,78	76,22
	b	97,13	22,65	23,32	76,68

durch Verdunstung wasserärmer geworden ist. Von der von H. Grouven[1]) aus zwölf Analysen erhaltenen Mittelzahl (74,7 Proc. Wasser) weicht die obige nicht unbedeutend ab, was nur darin seinen Grund haben kann, dass derselbe auch das Fleisch einiger fetter Thiere zu seinen Bestimmungen nahm.

In dem lufttrockenen Fleische wurde der Stickstoffgehalt nach der Will-Varrentrapp'schen Methode ermittelt. Die Resultate der Analysen, auf wasserfreie und frische Substanz berechnet, sind folgende.

II.

Fleisch vom	Körpertheil, dem das Fleisch entnommen	Trockensubstanz in Grammen	Entsprechende frische Substanz	Liefert Stickstoff	Procentgehalt an Stickstoff in frischer Substanz	Procentgehalt an Stickstoff in trockner Substanz
Rinde A	Vorderschenkel (a)	0,4183	1,8367	0,06152	3,35	14,71
		0,6118	2,6861	0,09019	3,36	14,74
	Hinterschenkel (b)	0,5886	2,4271	0,07867	3,24	13,37
		0,4881	2,0128	0,06528	3,24	13,37
Rinde B	a	0,6736	3,0848	0,09981	3,24	14,82
		0,6883	3,1522	0,10153	3,22	14,75
	b	0,6095	2,4583	0,08217	3,34	13,48
		0,6998	2,8225	0,09491	3,36	13,56
Schweine A	a	0,5186	2,0654	0,06880	3,33	13,27
		0,6448	2,5682	0,08525	3,32	13,22
	b	0,5123	1,9696	0,06269	3,18	12,24
		0,6015	1,3133	0,07374	3,19	12,26
Schweine B	a	0,5873	2,4612	0,07678	3,12	13,07
		0,5821	2,4393	0,07654	3,14	13,06
	b	0,7248	2,5822	0,08609	3,33	11,88
		0,5639	2,0092	0,06747	3,36	11,96
Hammel A	a	0,6374	2,6808	0,08612	3,21	13,51
		0,5668	2,3838	0,07648	3,21	13,49
	b	0,5809	2,4908	0,08109	3,22	13,80
		0,5966	2,5581	0,08241	3,22	13,81
Hammel B	a	0,5368	2,3123	0,07016	3,03	13,07
		0,5527	2,3804	0,07263	3,05	13,14
	b	0,5878	2,5539	0,07930	3,11	13,49
		0,6475	2,8133	0,08770	3,12	13,54

1) H. Grouven, *Physiol.-chem. Fütterungsversuche* 1864 p. 88.

[redacted]

Fleisch vom	Körpertheil, dem das Fleisch entnommen	Trockensubstanz in Grammen	Entsprechende frische Substanz	Liefert Stickstoff	Procentgehalt an Stickstoff in	
					frischer Substanz	trockner Substanz
Kalbe A	Vorderschenkel (a)	0,5113	2,4685	0,07584	3,07	14,81
		0,6518	3,1464	0,09708	3,08	14,88
	Hinterschenkel (b)	0,6208	2,8021	0,09338	3,33	15,03
		0,6175	2,7872	0,09289	3,33	15,03
Kalbe B	a	0,6226	2,9912	0,09344	3,12	15,01
		0,5437	2,6123	0,08193	3,14	15,07
	b	0,7085	3,3814	0,10716	3,17	15,12
		0,6801	3,2459	0,10275	3,17	15,11
Pferde A	a	0,5177	1,9576	0,06927	3,54	13,38
		0,5501	2,0801	0,07374	3,55	13,40
	b	0,5535	2,0660	0,07515	3,64	13,58
		0,6753	2,5205	0,09136	3,62	13,53
Pferde B	a	0,7493	3,1255	0,10794	3,45	14,41
		0,7427	3,0981	0,10705	3,46	14,41
	b	0,7219	3,0051	0,09854	3,28	13,65

[redacted]

Seegen führt in einer vorläufigen Mittheilung einer grösseren Arbeit ber die Ausscheidungswege des Stickstoffs der im Körper zersetzten Albu-iinate an, dass die Verbrennung mit Natronkalk nicht im Stande sei, allen tickstoff des Fleisches in Ammoniak überzuführen, wie sich durch Analysen n Toldt und Nowak herausgestellt habe. Darnach müssten alle bisher machten Angaben über die Stickstoffgrösse des Fleisches, die wohl zum össten Theil auf der Methode von Will und Varrentrapp basiren, — so auch vorstehende — zu niedrig sein. Um die Richtigkeit jener Be-uptung zu prüfen, wurden in jeder der beiden Proben vom Rindfleisch *A*, denen der Stickstoff bereits durch Ueberführung in Ammoniak ermittelt ır, Doppelbestimmungen des ersten nach der Methode von Dumas ge-acht. Die Resultate derselben folgen in nachstehender Tabelle, in welcher r Uebersicht wegen auch die nach der Will-Varrentrapp'schen Me-ode in denselben Fleischproben ausgeführten Analysen noch einmal ange-hrt sind.

III.

Methode nach	Körpertheil, dem das Fleisch entnommen	Trocken-Substanz in Grammen	Ent-sprechend frische Substanz	Liefert Stickstoff	Procentgehalt an Stickstoff in frischer Substanz	Procentgehalt an Stickstoff in trockner Substanz
Will und Varrentrapp	Rind Vorderschenkel	0,4183	1,8367	0,06152	3,35	14,71
		0,6118	2,6861	0,09019	3,36	14,74
Dumas		0,7397	3,2476	0,11068	3,41	14,96
		0,7298	3,2044	0,10741	3,35	14,72
Will und Varrentrapp	Hinterschenkel	0,5886	2,4271	0,07867	3,24	13,37
		0,4881	2,0128	0,06528	3,24	13,37
Dumas		0,7112	2,9327	0,09650	3,29	13,57
		0,6225	2,5671	0,08483	3,30	13,63

Dass die auf gasvolumetrischem Wege ermittelten Zahlen in drei Fällen enigstens um ein Geringes höher ausfallen, als die auf die andere Art er-altenen, kann nicht auffallend sein, da die Methode von Dumas bekannt-ch in der Regel zu hohe (um 0,2 bis 0,5 Proc.) Resultate giebt. Der nterschied zwischen den Ergebnissen beider Bestimmungsweisen ist aber, amentlich auf frisches Fleisch bezogen, so unbedeutend, dass er überhaupt icht ins Gewicht fällt. Es wäre also höchst überflüssig gewesen, die Brauch-arkeit der Methode von Will und Varrentrapp zur Fleischanalyse och weiteren Prüfungen zu unterziehen.

Aus den Analysen von Toldt und Nowak soll ferner hervorgehen, ass der Stickstoffgehalt im frischen Fleische stets mehr als 3,4 Proc. be-rägt. Nach den in *Tabelle II* verzeichneten Resultaten kann Verf. diese

seine Analysen als richtig zu betrachten seien. Vielleicht würde
haben, dass seine auffälligen Resultate auf analytische Fehler zur
seien. Ein Blick auf Tabelle I und II zeigt eine bestimmte
zwischen dem Wasser- und Stickstoffgehalt: das wasserreichere
hält in der trockenen Substanz in der Regel mehr Stickstoff als
ärmere. Der Grund dieser Thatsache war jedenfalls in dem ve
Fettgehalte zu suchen, und zwar musste das wasserärmere F
grössere Menge von durch Aether extrahirbaren Substanzen besitz
an Wasser reichere. Diese Vermuthung erwies sich als richtig,
sämmtlichen zur Verwendung gekommenen Fleischproben den Ae
bestimmte. Die folgende Tabelle, welcher der Vollständigkeit
sicht halber die in I. angeführten Wasserprocente noch einmal bei
giebt ein klares Bild, in welcher Weise sich Wasser- und Fe
Fleisch ergänzen. Dem grösseren Wassergehalte entspricht in
Fällen ein geringerer Fettgehalt und umgekehrt.

(Siehe nebenstehende Tabelle.)

Der Fettgehalt schwankt, wie man sieht, nicht unbeträchtli
0,76 und 6,55 Proc. im frischem Fleische. Diese grosse Differen
hauptsächlich durch das Schweinefleisch (mit einem Fettgehalte
und 4,65 Proc.) verursacht, das selbst im mageren Zustande bei d
Sorgfalt nicht von allen Fettzügen zu befreien ist, wenn man
etwas unter den Fingern behalten will. Wenn wir von diesem
sehen, so haben die Schwankungen im Fettgehalte nichts Auffalle
Als Mittel aus sämmtlichen Zahlen der Tabelle ergiebt sich ein pr
Fettgehalt von 2,34.

IV.

Fleisch vom	Körpertheil, dem das Fleisch entnommen	Trockensubstanz in Grammen	Entsprechend frische Substanz	Liefert Fett	Procentischer Fettgehalt frischer Substanz	Procentischer Fettgehalt trockner Substanz	Procentischer Wassergehalt
Rinde A	Vorderschenkel	6,2107	27,2686	0,2085	0,76	3,26	77,22
	Hinterschenkel	5,3211	21,9428	0,6615	3,01	12,24	75,75
Rinde B	Vordersch. (a)	4,5737	20,9457	0,1810	0,86	3,96	78,16
	Hintersch. (b)	3,2512	13,1127	0,4460	3,40	13,72	75,21
Schweine A	a	3,9055	15,5551	0,5885	3,78	15,07	74,89
	b	3,5488	17,4893	0,8140	4,65	17,98	73,99
Schweine B	a	2,9841	12,5050	0,4670	3,73	15,65	76,14
	b	2,9606	10,5478	0,6910	6,55	23,34	71,93
Hammel A	a	4,8097	20,2283	0,6130	3,03	12,75	76,22
	b	4,4697	19,1643	0,4930	2,57	11,03	76,68
Hammel B	a	3,6871	15,8808	0,4800	3,02	13,02	76,78
	b	3,1911	13,8651	0,3700	2,67	11,59	76,98
Kalbe A	a	3,0393	14,9595	0,1375	0,92	4,44	79,29
	b	5,7783	26,0809	0,2115	0,81	3,66	77,85
Kalbe B	a	5,1956	24,9630	0,1940	0,78	3,73	79,19
	b	5,7766	27,5690	0,2080	0,76	3,60	79,05
Pferde A	a	8,4336	31,8917	0,5510	1,73	6,53	73,55
	b	7,4094	27,6566	0,5420	1,96	7,32	73,21
Pferde B	a	5,1719	21,5735	0,1630	0,76	3,15	76,03
	b	3,0185	20,8895	0,2270	1,09	4,52	75,98

Man würde also selbst bei Annahme von durchschnittlich 2 Proc. Fett im mageren Fleische bei einer Reduction des Stickstoffgehaltes auf extrahirte Substanz nur einen Fehler von 0,008 Gr. N. auf 100 Gr. frisches Fleisch begehen, der das Resultat nicht nennenswerth beeinträchtigt. Die folgende Tabelle enthält die Stickstoffwerthe für die vom Verf. untersuchten, entfetteten Fleischarten wie oben auf trockne und frische Substanz berechnet.

(Siehe umstehende Tabelle.)

Man ersieht aus den Zahlen der Tabelle, wie ausser dem Wasser namentlich auch der wechselnde Fettgehalt die Schwankungen in der Stickstoffgrösse des Fleisches hervorruft. Denn während die Stickstoffprocente im trocknen, nicht extrahirten Fleische um 3,19 auseinandergehen, bewegen sie sich im trocknen entfetteten Fleische nur zwischen 14,30 und 15,72. Die Mittelzahl ergiebt nach dieser Tabelle für frisches Fleisch 3,35 Proc.

V.

Fleisch vom	Körpertheil, dem das Fleisch entnommen	Trocken-substanz in Grammen	Entsprechende frische Substanz	Liefert Stickstoff		Procentgehalt an Stickstoff: frischer Substanz	trockner …
Rinde A	Vorder-schenkel	0,4043	1,8227	0,06152		3,38	1
		0,5913	2,6657	0,09019		3,38	1
		0,7150	3,2233	0,11068	n. Dumas	3,43	1
		0,7054	3,1799	0,10741	n. Dumas	3,38	1
	Hinter-schenkel	0,5165	2,3540	0,07867		3,34	1
		0,4284	1,9521	0,06528		3,34	1
		0,6242	2,8445	0,09650	n. Dumas	3,39	1
		0.5463	2,4895	0,08483	n. Dumas	3,41	1
Rinde B	Vorder-schenkel (a)	0,6469	3,0583	0,09981		3,26	1
		0,6611	3,1251	0,10153		3,25	1
	Hinter-schenkel (b)	0,5259	2,3747	0,08217		3,46	1
		0,6038	2,7265	0,09491		3,48	1
Schweine A	a	0,4404	1,9873	0,06880		3,46	1
		0,5576	2,4712	0,08525		3,45	1
	b	0,4206	1,8781	0,06269		3,34	1
		0,4949	2,2050	0,07374		3,35	1
Schweine B	a	0,4954	2,3694	0,07678		3,24	1
		0,4900	2,3484	0,07654		3,26	1
	b	0,5556	2,4131	0,08609		3,57	1
		0,4323	1,8776	0,06747		3,59	1
Hammel A	a	0,5562	2,5996	0,08612		3,31	1
		0,4945	2,3116	0,07648		3,31	1
	b	0,5168	2,4270	0,08019		3,30	1
		0,5308	2,4923	0,08241		3,31	1
Hammel B	a	0,4668	2,2424	0,07016		3,13	1
		0,4807	2,3084	0,07263		3,15	1
	b	0,5196	2,4855	0,07930		3,19	1
		0,5724	2,7378	0,08770		3,20	1
Kalbe A	a	0,4886	2,4458	0,07584		3,10	1
		0,6229	3,1175	0,09708		3,11	1
	b	0,5981	2,7794	0,09338		3,36	1
		0,5949	2,7646	0,09289		3,36	1
Kalbe B	a	0,5994	2,9679	0.09344		3,15	1
		0,5234	2,5919	0,08193		3,16	1
	b	0,6830	3,3558	0,10716		3,19	1
		0,6556	3,2213	0,10275		3.19	1

[redacted]

'leisch vom	Körpertheil, dem das Fleisch entnommen	Trocken-Substanz in Grammen	Entsprech. frische Substanz	Liefert Stickstoff	Procentgehalt an Stickstoff in frischer Substanz	trockner Substanz
ferde A	a	0,4839	1,9237	0,06627	3,60	14,31
		0,5142	2,0441	0,07374	3,61	14,34
	b	0,6259	2,4711	0,09136	3,70	14,60
		0,7257	2,0255	0,07515	3,71	14,65
ferde B	a	0,7257	3,1018	0,10794	3,48	14,87
		0,7193	3,0746	0,10705	3,48	14,88
	b	0,6893	2,9724	0,09854	3,32	14,30
		0,7307	3,1507	0,10458	3,32	14,31

ckstoff, für trockenes 15,39 Proc. Der mittlere Gehalt der einzelnen ischarten stellt sich

für frisches Rindfleisch	auf 3,38	Proc N.
„ „ Schweinefleisch	„ 3,41	„ „
„ „ Hammelfleisch	„ 3,24	„ „
„ „ Kalbfleisch	„ 3,20	„ „
„ „ Pferdefleisch	„ 3,53	„ „

Ausser von dem Wasser- und Fettgehalte soll nach Schenk die Stickffgrösse auch abhängig sein von dem grösseren oder geringeren Auftreten von idegewebe und elastischem Gewebe im Fleisch, die nach ihm einen höheren centischen Stickstoffgehalt als das Muskelfleisch haben.

Um sich selbst von der Zusammensetzung dieser Gewebe zu überzeugen erzog der Verf. die Achillessehne und das Nackenband des Pferdes der alyse. Es ergaben sich folgende Zahlen:

(Siehe umstehende Tabelle.)

Dass der Stickstoffgehalt des Nackenbandes und der Achillessehne nur um ein so hoher ist, weil das Gewebe derselben wasserarm ist, geht aus vorstehenden Zahlen auf's Deutlichste hervor. Denn bei Zugrundeung des gefundenen mittleren Wassergehaltes im Fleische von 76,2 Proc. ucirt sich der Stickstoffgehalt des Nackenbandes auf 31,1, der der illessehne auf 3,7 Proc. Im Bindegewebe des Muskels aber hat man es ht mit so wasserarmen Geweben, sondern mit Geweben von hohem Wasseralte zu thun. Es muss daher unter allen Umständen als unzulässig bechnet werden, wenn man das Bindegewebe der Muskelsubstanz mit dem *amentum nuchae* und der Achillessehne vergleicht. Wenn nun auch die ckstoffgrösse in dem wasserhaltigen, nicht extrahirten Fleisch nicht unbechtlichen Schwankungen unterworfen ist, so wird man doch nicht, wie henk *meint, nöthig haben, auf* jede einigermaassen genaue Zahl für den

[redacted]

VI.

	Trocken-substanz in Grammen	Entsprech. frische Substanz	Liefert Stickstoff	Procentgehalt an Stickstoff in frischer Substanz	Procentgehalt an Stickstoff in trockner Substanz	Wassergehalt
Nackenband	0,6119	1,4639	0,07950	5,43	12,99	41,80 Proc. feste Subst.
	0,6584	1,5750	0,08510	5,40	12,92	58,20 Proc. Wasser
Achillessehne	0,3710	1,1934	0,05866	4,92	15,81	31,10 Proc. feste Subst.
	0,5224	1,6807	0,08286	4,93	15.86	68,09 Proc. Wasser

	Aetherextract		Liefert Fett	Procentgehalt an Fett	
Nackenband	4,1420	9,9087	0,9440	9,53	22,79
Achillessehne	3,5524	11,4284	o,2550	2,23	7,18

| Stickstoffwerthe für | Liefert | Procentgehalt |

[redacted]

Sacc[1]) will (nach einem Berichte von J. Dumas) das Fleisch mit essigsaurem Natron präserviren. Das Fleisch wird nach diesem Verfahren mit 25 Proc. seines Gewichtes an essigsaurem Natron in Pulverform eingepökelt und die Pökelfässer im Winter in bis auf 20⁰ geheizte Räume gebracht. Nach 24 Stunden legt man die Fleischstücke um. Nach 48 Stunden ist der Process beendigt, worauf man das Fleisch mit der Lake in Fässer packt oder aus der Lake herausnimmt und trocknet. Die vom Fleisch getrennte Lake wird bis auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens abgedampft, wobei man durch Krystallisation die Hälfte des angewendeten Acetates wieder gewinnt; die Mutterlauge repräsentirt ein vortreffliches Fleischextract, welche in Form einer steifen Paste 3 Proc. vom Gewichte des angewendeten Fleisches repräsentirt. Dieses Extract wird bei der Zubereitung des Fleisches in dem Verhältniss von 3 Proc. zugesetzt, damit das Fleisch ganz den Geschmack des frischen Fleisches annehme, trotzdem ist der Geschmack etwas fad, was von der Abwesenheit der in der Lake zurückgebliebenen Kalisalze herrührt. Vor der Zubereitung taucht man das so zubereitete Fleisch in eine Lösung von 10 Grm. Salmiak per Liter und zwar je nach der Grösse der Fleischstücke 12—24 Stunden lang. Der Salmiak zersetzt das in dem Fleisch zurückgebliebene essigsaure Natron, unter Bildung von Chlornatrium, welches den Geschmack erhöht, und essigsauren Ammoniak, das dem Fleische den Geschmack und die sauren Reactionen von frischem Fleische giebt. Der Verf. hat nach diesem Verfahren nicht nur Fleisch der Schlachtthiere, sondern auch ganze Thiere wie Fische, Hühner, Enten und Schnepfen etc. conservirt. Die Conservirung von Gemüsen und Pilzen, namentlich Morcheln, lässt sich nach des Verf.'s Verfahren gleichfalls ausführen.

A. Vasquez und J. E. Rosenberg[2]) liessen sich (in England) ein Verfahren auf die Conservation von Fleisch geben, welches in der Anwendung einer verdünnten Lösung von essigsaurem Kalk, angesäuert mit etwas Essigsäure besteht. F. Sacc[3]) wendet (siehe oben) zu gleichem Zwecke eine Lösung von essigsaurem Natron an.

J. von Liebig[4]) beschreibt den Kochsalzgehalt des *Extractum carnis* und hebt hervor, dass das Chlor darin nicht als Chlornatrium, sondern als Chlorkalium vorhanden sei, was um so auffallender ist, da das Extract nicht frei von Natron ist. An der Spitze der Fleischextractfabrik zu Frey Bentos steht seit $1^1/_2$ Jahren Dr. Kemmerich. In Frey Bentos wird nur Rindfleisch und kein Hammelfleisch verwendet. Die Fabrikanlage daselbst ist auf täglich 400—500 Stück Rindvieh berechnet, an

1) Sacc, Compt. rend. LXXV p. 195; Monit. scientif. 1872 p. 671; Chemic. News 1872 Nr. 663 p. 70; Dingl. Journ. CCVI p. 53; Polyt. Centralbl. 1872 p. 1238.

2) A. Vasquez u. J. E. Rosenberg, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 735.

3) F. Sacc, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 736.

4) J. von Liebig, Annal. der Chemie u. Pharm. 1872 CLXII p. 369—373; Monit. scientif. 1872 Nr. 365 p. 385; Chemic. News 1872 Nr. 653 p. 263.

[redacted]

deren Stelle, um das Material zum Extracte zu liefern, 7000—9000 Schafe geschlachtet werden müssten, die für eine dauernde Fabrikation nicht aufzutreiben sind. In einem Lande, wo wie in Uruguay der Tagelohn 10 Franken beträgt, macht das Abziehen der Häute und das Ablösen des Fleisches bei einer so grossen Anzahl kleiner Thiere so enorme Kosten, dass die Gestehungskosten das Hammelfleischextract unverkäuflich machen würden.

Die „Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin"[1]) bringen eine Vorschrift zu einer Schinken-Beize (nach einem Patent von W. H. Prossor). Wir verweisen den für culinarische Dinge sich interessirenden Leser auf das Original.

Literatur.

1) Ch. Tellier, De la conservation de la viande et autres substances alimentaires par le froid et la dessiccation. Avec 108 gravures, 12 planches et 3 cartes. Paris 1872 chez l'auteur (99 Route de Versailles).

Milch, Butter und Käse.

Boussingault[2]) stellte Untersuchungen an über das Ansehen der Milch unter dem Mikroskop, vor und nach dem Buttern und Abrahmen. Unter dem Mikroskop zeigt die Milch nach

[redacted]

nothwendig in der Buttermilch zurückgeblieben sein, was auch in der That der Fall ist.

Verf. hat die Menge der in der Buttermilch zurückgebliebenen Butter auf zweierlei Weise bestimmt; erstens, indem er dieselbe aus dem Verluste beim Schlagen der Milch, deren Buttergehalt bekannt war, berechnete, und zweitens, indem er das Gewicht des Fettes direct bestimmte.

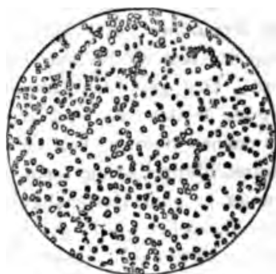
	Butter
Aus 1000 Th. Milch, welche enthielten	40,4
wurden durch das Schlagen im Durchschnitt gewonnen	29,5
Differenz, die Menge der in 970,5 Th. Buttermilch zurückgebliebenen Butter repräsentirend	10,8
1000 Th. Buttermilch würden demnach an Butter enthalten . .	11,1
Bei sieben directen Bestimmungen wurden erhalten	9,3

In der Buttermilch blieb daher der vierte Theil des ganzen Buttergehaltes der Milch zurück; daraus ist die Gegenwart der Butterkügelchen erklärlich, welche man in einem Tropfen geschlagener Milch unter dem Mikroskop wahrnimmt. Fig. 57 ist die Abbildung eines Tropfens normaler Milch vor dem Schlagen; Fig. 58 die von einem Tropfen Buttermilch. In Fig. 57 liegen die Fettkügelchen dicht an einander, die freien Räume sind von geringer Ausdehnung. In Fig. 58 erscheinen die Butterkügelchen weit weniger zahl-

Fig. 57.



Fig. 58.



reich, zu einzelnen Gruppen vereinigt, und etwas heller, wahrscheinlich weil durch die Wirkung des Schlagens Kügelchen mit einander verschmolzen sind; sie widerstehen jedoch in diesem Zustande einer vollständigen Vereinigung. Bei längerem ruhigen Stehen unter Umständen, wo die Buttermilch nicht sauer wird, steigt ein Theil dieser zerstreuten Butterkügelchen an die Oberfläche der Flüssigkeit; die auf diese Weise entstandene Rahmschicht ist jedoch so dünn, dass es schwierig wird sie abzuschöpfen. Das Abschöpfen dieses Rahmes, in den seltenen Fällen wo er sich vor dem freiwilligen Gerinnen der Buttermilch an der Oberfläche ansammelt, ist übrigens von sehr geringem Belang. Die dem Schlagen entgangene Butter verbessert natürlich die Qualität der *Buttermilch*, *mag dieselbe zur Käsebereitung oder zur Schweinemast benutzt werden.* Wegen der Gegenwart dieser Butterkügelchen

müssen die mageren Käse eine gewisse Menge Fett enthalten, mögen sie mit geschlagener oder mit abgerahmter Milch bereitet sein.

Die Milch theilt sich bei ruhigem Stehen in einer Temperatur von 12 bis 15° C. nach vierundzwanzig Stunden in zwei Schichten; die obere derselben, der Rahm, ist leichter und consistenter, als die untere; letztere ist schwerer und in Folge ihres Wassergehaltes dünnflüssiger. Diese untere Schicht ist die entrahmte Milch, und zwar ist dieselbe stets mehr oder weniger entrahmt, da das Aufsteigen der Fettkügelchen nach oben nur allmählich und langsam stattfindet Wenn man den Rahm abschöpft, bevor sich die ganze Menge desselben an der Oberfläche angesammelt hat, so geschieht diess um das Gerinnen des Käsestoffes zu verhüten, welches eintritt sobald in Folge der Einwirkung der Luft Milchsäure gebildet wird. Dieses Gerinnen des Käsestoffes übt einen um so nachtheiligeren Einfluss auf das Ergebniss des Abrahmens aus, als das Coagulum, indem es sich niederschlägt, eine beträchtliche Menge Butterkügelchen mitreisst. Hiervon kann man sich leicht überzeugen, wenn man frische Milch mit einer Säure, z. B. mit Essig versetzt, die Milch gerinnt sofort und das Coagulum sammelt sich am Boden des Gefässes, bedeckt von fast wasserklarem Serum (Molken); es sammelt sich dann bei ruhigem Stehen kein Rahm mehr an der Oberfläche, weil sämmtliche Fettkügelchen von der mit der Essigsäure verbundenen Käsesubstanz mitgerissen worden sind. Eine ähnliche Wirkung zeigt sich in mehr oder weniger auffallendem Grade, wenn das Entrahmen unter Umständen stattfindet, welche eine freiwillige Bildung von Milchsäure begünstigen. Die Milch theilt sich

eine constante Zusammensetzung; sein Gehalt an Butter ist verschieden, je nachdem er von der ihn imprägnirenden Milch mehr oder weniger vollständig abgeschieden ist. Den zum Buttern bestimmten Rahm lässt man nicht abtropfen, wie diess mit dem zum Küchengebrauch bestimmten Rahme geschieht. Ein im September 1871 gesammelter Rahm enthielt 18,5 Proc. Butter; ein gut abgetropfter Rahm hingegen enthält davon 37 bis 40 Proc. Nach der Abscheidung der Butter vom Rahme durch das Schlagen bleibt eine Flüssigkeit zurück, welche das Ansehen der normalen Milch hat, obschon sie nicht so viel Fett enthält als solche. Zwei Analysen ergaben für die Menge der in 100 Theilen entbutterten Rahmes noch enthaltenen Butter die Zahlen 1,72 und 1,76. Unter dem Mikroskop zeigt die Buttermilch zahlreiche, sehr kleine Kügelchen (Fig. 60); das Bild ist aber verworren, weil diese Milch in Folge kleiner, in der Flüssigkeit zerstreuter, geronnenem Käsestoff

Fig. 59.

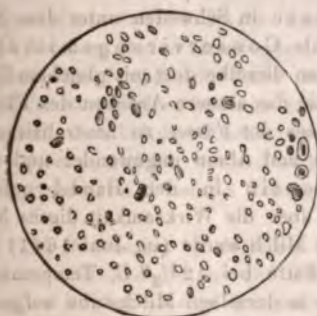


Fig. 60.



gleichender Partikel ziemlich opak ist. Es ist jedoch nicht wohl möglich, unter dem Mikroskop die Buttermilch in ihrem Ansehen mit der Milch zu verwechseln; es lässt sich mittelst des Mikroskopes sogar erkennen, ob eine Buttermilch mit entrahmter Milch vermischt wurde, eine Fälschung welche zuweilen ausgeführt worden ist, um entrahmter Milch, namentlich aber entbutterter Milch das Ansehen von normaler Milch zu ertheilen.

J. A. Wanklyn und W. Eassie[1]) liessen sich (für England) ein Patent auf ein Verfahren der Präservirung von Milch geben, welches darin besteht, dass man der Milch Glycerin, Glycol (wo ist Glycol massenhaft und billig zu haben? d. Red.) oder Mannit (d. Red.) zusetzt, die Mischung bis zur Honigdicke abdampft und in Zinnbüchsen einschliesst.

Condensirte Milch[2]). Neben den bereits bestehenden Fabriken condensirter Milch, 1. der Anglo-Swiss-Condensed-Milk-Company in Cham (Canton Zug), 2. derjenigen in Sassin, 3. der deutsch-schweizerischen Milch-

1) J. A. Wanklyn und W. Eassie, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 227.

2) Jahresbericht 1870 p. 519; 1871 p. 670.

[redacted]

extractgesellschaft in Vivis (Schweiz), 4. der Holstein'schen Milchgesellschaft in Hamburg und 5. Kempten (Bayern), hat sich seit einem Jahre 6. eine Fabrik von F. C. Amend in Hildburghausen etablirt. Alle diese Fabriken liefern ein vorzügliches, nur im Milchgehalt abweichendes Präparat. Die letztere Fabrik, unter der Leitung von A. Schmitt stehend, liefert eine Milch, welche ihrer Beschaffenheit nach die der erstgenannten Fabriken überflügelt, denn sie enthält in 100 Thln. 13,3 Butter, 30,4 Thle. Käse- und Eiweissstoff, 3,1 Thle. Mineralbestandtheile, 20,8 Thle. Wasser, Milch und Rohrzucker etc. Die Chamer condensirte Milch ist fast dickflüssig und enthält 12,0 Thle. Butter, 27,8 Thle. Käse- und Eiweissstoff, 2,3 Thle. Mineralbestandtheile, 24,2 Thle. Wasser. Die Hildburghäuser Milch ist ausserdem um 9 bis 10 Proc. billiger. E. Jacobsen bestätigt die Vortrefflichkeit des Amend'schen Fabrikates, welches ebenso haltbar als das ihm am nächsten kommende Extract der Chamer Fabrik, weniger süss und dem kleineren Gehalt an Zucker entsprechend reicher an Butter, Käsestoff, Eiweiss etc. ist.

Im Jahre 1870 ward die Borsäure in Schweden unter dem Namen Aseptin[1]) in grossen Quantitäten als Conservirungsmittel für Milch mit Erfolg verwendet und hat man dieselbe dort mit gleichem Erfolge zur Conservirung von Fleisch und, um die das äussere Ansehen des Fleisches schädigende Einwirkung des Eichenholzes der Fässer zu neutralisiren, ein Gemisch von gleichen Theilen Borsäure und Alaun angewendet und dieses unter dem Namen doppeltes Aseptin in den Handel gebracht.

[redacted]

lichen. Auf Grund dieses Experimentes wurde ein gleicher Versuch mit Bier angestellt und zu dem Ende (am 7. Octbr. 1871) in einer Weinflasche voll am 30. Aug. gebrauten, vollständig blanken Lagerbieres 1 Grm. gepulverter Borsäure, dieselbe Menge dieser Säure in einer gleich grossen Quantität einfachen (obergährigen) am 2. Octbr. gebrauten gut ausgegohrenen ebenfalls vollständig blanken Bieres aufgelöst und beide lose verkorkte Flaschen bei 13° C. hingestellt. Beide Biere, von blonder Farbe, zeigten vor dem Zusatz der Borsäure eine schwache, meist von Kohlensäure herrührende, saure Reaction, welche nach diesem Zusatze dieselbe blieb und auch nach 7 Tagen nicht zugenommen hatte. Vom 14. Octbr. bis zum 14. Novbr. wurden beide Flaschen, unter öfterem Probeziehen, in einer zwischen 17,5° und $1^3/_4$° C. schwankenden Temperatur aufbewahrt und waren beide Biere nach dieser Zeit opalescirend geworden; aber obgleich während dieser Zeit die Flaschen um ein Sechstheil ihres Inhaltes geleert worden und der lose Verschluss derselbe geblieben, hatte die Säurung der Biere nicht wesentlich zugenommen, der Geschmack beider Proben war nicht mehr frisch, aber ein sogen. Stich nicht bemerkbar. Am 14. Novbr. wurden beide Flaschen in einen fast stetig 17,5° C. warmen Raum übertragen, wo die Opalescenz des Inhaltes bald wieder verschwand und erst Ende des Monats waren beide Biere, und zwar das einfache entschieden, in einen untrinkbaren Zustand übergegangen. Ob die Borsäure auch bei der Sommertemperatur, oder der Würze des einfachen Bieres zugesetzt, gleich erhaltend wirke, bleibt zu versuchen.

Fr. Soxhlet[1]) lieferte Beiträge zur physiologischen Chemie der Milch.

Mège-Mouries[2]) stellt aus Rindstalg künstliche Butter dar (ein den süddeutschen Butter- und Schmalzhändlern nicht ganz unbekanntes Factum). Felix Boudet[3]) erstattet über die „künstliche Butter" einen ausführlichen Bericht, aus dem hervorgeht, dass die neue Butterbereitung darin besteht, dass man den Talg in Stearin zerlegt, der in die Stearinkerzenfabriken wandert, und in „Oleo-Margarin", welches mit Kuhmilch und Kuheuterwasser in einem Butterfasse gebuttert wird.

Literatur.

A. J. Pouriau, La Laiterie. Art de traiter le lait, de fabriquer le beurre et les principaux fromages français et étrangers. Paris 1872.

Fette Oele.

C. Fischer[4]) (in Riesa) bringt einige Notizen über die Oelgewinnung mittelst Extraction durch Schwefelkohlenstoff. Bei

1) Fr. Soxhlet, Journ. für pract. Chemie 1872 VI p. 1—52.
2) Mège-Mouries, Monit. scientif. 1872 Nr. 369 p. 740; Chemic. News 1872 Nr. 666 p. 106.
3) Felix Boudet, Monit. scientif. 1872 Nr. 369 p. 741.
4) C. Fischer, Dingl. Journ. CCV p. 274; Polyt. Centralbl. 1872 p. 831; Deutsche Industrieztg. 1872 p. 272.

[redacted]

der Extraction der Oelsamen mittelst Schwefelkohlenstoff (S_2C) ergab sich, nach mehrjähriger Durchschnittsrechnung, auf 100 Kilo extrahirten Oelsamen ein Verlust von $^1/_2$ Kilo Schwefelkohlenstoff; doch rührt dieser Verlust nicht allein von dessen Verflüchtigung, sondern auch von dessen Zersetzung her, die durch den herrschenden Dampfdruck und die Gegenwart von Metallen noch weiterhin begünstigt wird, und zwar in der Weise, dass der Schwefelkohlenstoff sich in Einfach-Schwefelkohlenstoff (SC) und freien Schwefel zersetzt. Ersterer, als nicht condensirbar, tritt aus der Kühlvorrichtung in die freie Luft aus, letzterer dagegen legt sich einerseits an die metallenen Gefässwände an und bildet Schwefelmetalle, andererseits löst er sich im vorhandenen Schwefelkohlenstoff. Da nun die Schwefelkupferbildung leichter vor sich geht, so ist auch der Umstand erklärlich, warum die zur Extraction angewendeten Kupferapparate nach einigen Jahren so angegriffen sind, dass sie zur ferneren Verwendung nicht zu gebrauchen sind, während eiserne Gefässe eine kaum merkliche Abnutzung erleiden.

L. Moschini[1]) hat Versuche über den chemischen Einfluss des Sonnenlichtes auf das Olivenöl angestellt und ist dabei zu folgenden Ergebnissen gelangt: 1. Ein Monat genügte, um das Oel unter dem Einfluss des Sonnenlichtes ganz zu entfärben; Veränderungen des specifischen Gewichtes wurden dabei nicht wahrgenommen. Wird das so entfärbte Oel mit Schwefelsäure (Dichte 1,63) behandelt, so färbt es sich nicht grünlich, sondern rothgelb; mit Salpetersäure oder Aetznatron

[redacted]

stoffes freie Säuren, und das Olein nimmt eine der Grundeigenschaften des Elaidin an.

Technologie des Wassers.

α) *Anwendung und Reinigung des Wassers.*

Graeger[1]) veröffentlichte eine ausführliche Abhandlung über Trinkwasser-Analysen mittelst titrirter Seifenlösung. Es sei auf die Arbeit verwiesen. G. Bischof[2]) (in Glasgow) beschreibt ein neues Verfahren der Untersuchung von Trinkwasser.

Ad. Weinhold[3]) publicirte eine höchst beachtenswerthe Abhandlung über den Siedeverzug des Wassers und seine Bedeutung für die Kesselexplosionen. C. Touaillon[4]) liess sich (in England) für P. V. Vigier in Paris ein Patent auf die Verhütung von Kesselstein geben, welches einfach in dem (längst bekannten) Zusatz von Kalkpulver zum Wasser besteht.

H. Baldwin[5]) liess sich für England zwei Patente geben auf ein Mittel zur Verhütung von Kesselstein. Das eine Patent bezieht sich auf eine Flüssigkeit zur Zerstörung schon gebildeter Kruste, das andere zur Verhütung der Bildung einer solchen. Erstere besteht aus 40 Theilen Ueberchlorsäure, 10 Theilen Stickstoffoxyd (!), 10 Theilen Oxalsäure, 2 Theilen Caramel, 1 Theil Palmöl und 38 Theilen destillirten Wassers. Die zweite Flüssigkeit enthält 80 Theile Wermuthsalz, 10 Theile Salmiak, 5 Theile oxalsaures Ammoniak, 1 Theil Mandelöl, 1 Theil Carbolsäure und 50 Theile destillirtes Wasser. (Ein abermaliger Beweis, welcher Gallimathias in England patentirt wird. d. Red.) Zur Verhütung von Kesselsteinbildung will P. V. Vigier[6]) (in Paris) feingepulverten Talk verwenden, von dem auf je ein Liter Wasser etwa 3 bis 5 Grm., mit Wasser angeschlämmt, in den Kessel eingeführt werden. Es soll dadurch das Zusammenbacken der Kalkablagerungen verhindert werden.

Literatur.

Ludwig Roth, Die Kesselsteinbildung und die Mittel zur Verhütung derselben. Mit einer lithographirten Tafel. Berlin, 1872. Rud. Gärtner.

Das vorliegende Schriftchen bezweckt, wie der Verf. sagt, einen allgemeinen Ueberblick darüber zu geben, was man bis jetzt in der Absicht, den verschiedenen,

---

1) Graeger, Neues Jahrbuch für Pharm. 1872 XXXVI p. 1—19.
2) G. Bischof, Zeitschrift für analyt. Chemie 1871 p. 441; Polyt. Centralbl. 1872 p. 462.
3) Ad. Weinhold, Deutsche Industrieztg. 1872 p. 43, 55.
4) C. Touaillon, Berichte der deutschen chem. Gesellschat 1872 p. 734.
5) H. Baldwin, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 397.
6) P. V. Vigier, *Deutsche chem.* Gesellschaft 1872 p. 348.

dem Dampfkesselbetrieb durch die Bildung von Kesselstein erwachsenden Missständen zu begegnen, versucht und erreicht hat, und hauptsächlich auch dazu anzuregen, dass man sich vor der Anwendung eines jeden Mittels Rechenschaft darüber gebe, in welcher Weise dasselbe in einem gegebenen Falle wirken soll und kann. Für diese Zwecke erscheint denn auch das Schriftchen durchaus empfehlenswerth.

β) *Eiserzeugung.*

Tellier[1]) beschreibt sein Verfahren der Kälteerzeugung und Eisbereitung mittelst Methyläther. Das neue Verfahren beruht auf der Verdunstung von Methyläther. Dieser ist bekanntlich eine dem gewöhnlichen Aether homologe Verbindung von der Formel CH_3O, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Methylalkohol oder Holzgeist (CH_4O) entsteht. Der Methyläther ist aber weit flüchtiger als der gewöhnliche Aether; er ist nämlich bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck gas- oder dampfförmig und lässt sich nur durch starke Abkühlung oder Zusammendrückung zu einer Flüssigkeit verdichten. Diese siedet unter dem Druck einer Atmosphäre schon bei ca. 21° C. Der Methyläther kann hiernach bei gewöhnlicher Temperatur nur unter beträchtlichem Druck im flüssigen Zustande erhalten werden. Tellier hält immer eine hinreichende Menge desselben in gusseisernen Gefässen, die einen Druck von 10 Atmosphären aushalten können, vorräthig. An jedem solchen Gefässe befindet sich ein kleiner Hahn, welcher so vorgerichtet und gedichtet ist, dass kein Methyl-

[redacted]

Wasser. In dieser hölzernen Kufe ist eine Reihe von Röhren, umgeben von einem cylindrischen Mantel, angebracht. Mittelst einer rotirenden Pumpe wird die Flüssigkeit aus der Kufe heraus gezogen und durch die Röhren hindurch wieder in dieselbe hinein getrieben; es findet also eine beständige Circulation der Flüssigkeit statt und dadurch wird in der Flüssigkeit, in welche die Formen mit dem Wasser, welches gefrieren soll, eingetaucht sind, allenthalben eine nahezu gleiche Temperatur unterhalten. Der in einem Gefäss von der Form eines stehenden Cylinders enthaltene Methyläther tritt in den Mantel, welcher die Röhren umgiebt, breitet sich als Dampf über die grosse Oberfläche der letzteren aus und entzieht ihnen Wärme, kühlt also die in ihnen circulirende Flüssigkeit ab. Eine von einer Maschine getriebene Pumpe zieht den Methylätherdampf aus dem anderen Ende des cylindrischen Mantels wieder heraus und treibt ihn wieder in den erwähnten stehenden Cylinder, wobei er sich wieder zur Flüssigkeit verdichtet; das Niveau des flüssigen Methyläthers in dem Cylinder wird in dieser Weise fast constant erhalten. Alle Röhren (natürlich nicht die in dem Mantel befindlichen) sind dicht mit schlechten Wärmeleitern überzogen, mit Ausnahme einiger Theile, welche mit aus der Feuchtigkeit der sie umgebenden Luft enstandenem Eis bedeckt bleiben, und dazu dienen, dass die mit dem Betriebe des Apparates beauftragten Arbeiter um so leichter erkennen können, ob derselbe gehörig functionirt. Die Pumpe ist in einem doppelten Mantel eingeschlossen, und in dem ringförmigen Raume um den Körper der Pumpe circulirt beständig ein Strom von kaltem Wasser, um die bei der Compression des Methylätherdampfes frei werdende Wärme aufzunehmen. Alle Vorsichtsmaassregeln sind getroffen, um das Entweichen von Dampf, welches sowohl einen Verlust bedingen, als auch wegen der Brennbarkeit des Dampfes gefährlich sein würde, zu verhüten. Alle Dichtungen sind aus Kautschuk hergestellt, da diese Substanz der Einwirkung des Methyläthers gut widersteht. Die Hähne haben Schraubenenden; welche in spitze Kegel auslaufen, und sitzen auf einer Bleiliderung. Der Pumpenkolben ist mit metallenen Liderungsringen versehen; die Liderung der Kolbenstange besteht aus zwei Ringen, zwischen denen beständig ein Oelstrom unterhalten wird. Das Oel fliesst aus einem Reservoir in einem gleichmässigen, dünnen Strahl in die Liderung, dringt dann in den Körper der Pumpe und geht mit dem Methyläther in die Gefässe. Der grössere Theil desselben wird nachher abgesondert, indem man die Mischung durch eine Seihvorrichtung gehen lässt; aber gleichwohl ist der Oelverbrauch sehr bedeutend. Die Temperatur der Chlorcalciumlösung wird auf + 14° F. (— 10° C.) erhalten. Das producirte Eis ist weiss, mit unregelmässiger Krystallisation. Um eine niedrige Temperatur für technische Zwecke hervorzubringen, lässt man die kalte Chlorcalciumlösung in dem abzukühlenden Raume circuliren, indem man sie abwechselnd immer wieder durch die Röhren der Kufe leitet, um sie wieder abzukühlen. Der Verf. hat im Sommer 1871 bei dem wärmsten Wetter bei Tellier Kammern angetroffen, in denen derselbe auf diese Art die Temperatur auf $28^1/_2$° F. (ca. — 2° C.) erhielt. Das Tellier'sche Verfahren wird bereits in vielen Industrien, wie in Brauereien, in Stearinkerzen-Fabriken, bei der Fabrikation von Nitroglycerin, bei

der Krystallisation von Natronsalzen (*salts of soda*), bei der Präservation von Fleisch, angewendet. Besonders in letzterer Hinsicht hat Tellier sehr gute Erfolge erzielt. Das Verfahren zum Präserviren des Fleisches, welches er anwendet, ist in unserer Quelle nur ganz kurz und undeutlich beschrieben; er wendet aber darnach nicht blos Kälte an, sondern stellt auch ein Vacuum her. Tellier beschäftigt sich jetzt mit dem Project, in Australien nach seinem Verfahren fabrikmässig Fleisch zu präserviren, und dasselbe dann auf mit Kühlmaschinen versehenen Schiffen nach Europa zu importiren.

Ueber Ed. Carré's Eismaschine mittelst der Luftpumpe [1]) sind weitere Notizen[2]) veröffentlicht worden, welche die frühere Beschreibung erläutern und ergänzen. [3])

H. Meidinger[4]) construirte eine Eismaschine zur Bereitung von Gefrorenem. Die bisher zur Bereitung von Gefrorenem mittelst Eis und Salz verwendeten Apparate in Form einer von zwei Seiten zugänglichen drehbaren Büchse konnte zwar als ganz practische Vorrichtung für das Hauswesen bezeichnet werden, ihre Bedienung, die Herstellung des doppelten Verschlusses, sowie das dauernde Drehen ist aber immerhin etwas umständlich und der Preis ein hoher, so dass diese Maschinen eine nennenswerthe Verbreitung für Familiengebrauch bis jetzt nicht haben erlangen können. Eine neue Beobachtung hinsichtlich der Kälteerzeugung bei gegenseitiger Einführung von Kochsalz und Eis führte nun den Verf. auf die Construction einer Eismaschine, welche gegenüber den gebräuchlichen Drehmaschinen von überraschender Einfachheit und Handlichkeit ist und kaum den dritten Theil

[redacted]

die Gefässe in die Kühltöpfe erst einstellt und dann um dieselben schichtenweise gestossenes Eis und Salz aufhäuft. Die Masse legt sich dabei nicht dicht zusammen, sondern lässt grössere Zwischenräume bestehen, so dass, wenn späterhin ein Theil der Masse zur Lösung gekommen ist, ein starkes Zusammensinken stattfindet, wodurch der obere Theil des zu kühlenden Gefässes der Wirkung der Kältemischung entzogen wird. Zugleich sinkt dann das Salz zusammen und übt keine Wirkung mehr auf das Eis aus. Man ist aus beiden Gründen genöthigt, das Gemenge nach einiger Zeit zu rühren oder auf sonstige Weise dauernd in Bewegung zu erhalten. Darauf gründen sich die bekannten Eismaschinen zur Bereitung von Gefrorenem der Conditoren und für den Hausgebrauch.

Es besitzt nun aber nicht blos das feste Salz die Fähigkeit, das Eis unter starker Kälteerzeugung zu verflüssigen, sondern auch die Salzlösung, und zwar vermag Salzlösung von jeder Concentration bei 0⁰ eine der gelösten Menge Salzes fast genau entsprechende Menge Eis zu schmelzen. Die Temperaturerniedrigung ist dabei um so stärker, je concentrirter die Lösung ist, und sie beträgt bei Anwendung einer gesättigten Kochsalzlösung nahe — 19⁰ C., kaum 3 Grad weniger als beim Gemenge von festem Salz und Eis. Befindet sich ein Ueberschuss von Eis in der Salzlösung, so schmilzt derselbe nur allmälig, im Verhältniss als durch Wärmeaufnahme von aussen die Temperatur steigt. Das Eis kann durch Schmelzen die Temperatur nicht tiefer als bis zum Gefrierpunkt der betreffenden Lösung erniedrigen, wobei zu beachten ist, dass derselbe steigt, d. h. dem Nullpunkte sich um so mehr nähert, je verdünnter die Lösung ist, und dass das schmelzende Eis selbst die Lösung fortwährend verdünnter macht. Die Temperatur bleibt jedoch immer unter Null, dem Gefrierpunkte des reinen Wassers. Eine Kältemischung von gesättigter Kochsalzlösung und Eis kann somit nicht dazu dienen, eine ganz gleichförmige niedrige Temperatur herzustellen. Hängt man jedoch ein Säckchen oder siebartiges Gefäss mit festem Salz in die Lösung, so wird letztere in demselben Verhältniss, als sie durch Schmelzen des Eises verdünnt wird, das feste Salz aufnehmen, dadurch concentrirter werden und nun eine neue Quantität Eis bei niedrigster Temperatur zu schmelzen vermögen. Auf diese Weise ist man im Stand, dauernd, d. h. so lange als Eis und festes Salz vorhanden ist, die Temperatur auf gleichem tiefsten Stand zu erhalten. Eine Kältemischung derartig bereitet, besitzt nun den Vorzug, dass sie von Anfang an nachgiebig (breiartig) ist, den ursprünglichen Raum dauernd ausfüllt und nicht gerührt zu werden braucht.

Für eine solche Kältemischung ist die neue Eismaschine eingerichtet. Dieselbe besteht aus drei Theilen: einem cylindrischen Hafen (Kühlgefäss), einem ringförmigen Gefäss mit innerer Siebwandung (Salzbehälter) und einem nach unten sich konisch verjüngenden Becher (Friergefäss); alle Theile sind aus Blech, das Aeussere des Hafens ist elegant lackirt. Das Kühlgefäss besitzt zum Schutz gegen Wärmeaufnahme von aussen doppelte Wandung, der Zwischenraum ist mit einem schlechten Wärmeleiter ausgefüllt; dadurch kann der Apparat eine Reihe von Stunden wirksam bleiben. Der Salzbehälter hat aussen eine cylindrische Blechwand, die oben umgelegt ist, so dass der Be-

sein muss bereitet man sich, indem man 1 Raumtheil mit 2 Raun Wasser (also z. B. 1/2 Liter Salz in 1 Liter Wasser) einige Minuten u brochen zusammenrührt. Die Bedienung des Apparates geschieht nun folgenden Weise. Das leere Kühlgefäss wird bis zu einer bestimmten mit Eis gefüllt; dann Salzlösung eingegossen bis zu der gleichen Mar selbe hat also blos den zwischen den Eisstücken befindlichen Zwisch auszufüllen. Sodann wird das vorher mit Salz angefüllte Sieb ein und endlich das leere Friergefäss eingedrückt. Dadurch erhebt s breiartige Mischung bis oben und es kann selbst etwas Flüssigkeit a am Hafenrand herunterfliessen; es ist dies ein sicheres Zeichen, d Mischung den innern Raum vollständig ausfüllt, was durchaus nothwen Nunmehr wird der zu gefrierende Syrup oder Crême in den Becher ge der letztere darf davon nicht mehr als höchstens zu drei Viertel a sein. Der Apparat wird sich ruhig selbst überlassen; die Wirkung de mischung schreitet fort ohne das geringste äussere Zuthun. Die Mat sind so berechnet, dass, wenn Eis und Salz aufgelöst sind, eine ge Salzlösung vorhanden ist, von der ein Theil für eine zukünftige Verw in einer Flasche aufbewahrt werden kann, so dass man für die Fo jedesmalige Bereitung derselben erspart. Die übrige Salzlösung k einem Kochgefäss auf dem Herd eingedampft und so das feste Salz gewonnen werden; übrigens lässt sich dieselbe auch unmittelbar Salzen der Speisen verwenden und kann man den richtigen Geschmac sogar rascher treffen, als durch Zugabe festen Salzes, da dieses, um ken, doch auch erst vollständig in Lösung übergegangen sein muss. man blos einen eisig kalten Anlauf von sehr dickem, bei niederer Tem auch ohne zu gefrieren, schon fest werdendem Crême bereiten, wozu

Auf diese Weise gewinnt das Gefrorne zuletzt die gewünschte butterartige Consistenz, worin die wässerigen Bestandtheile in äusserst kleinen Eiskrystallen von gewissermaassen Pulverform gleichmässig gemengt sind. Versäumt man hingegen das Verrühren, so scheidet sich am Rand eine mehr wässerige hartkrustige Masse aus, in der Mitte bleibt ein dicker, kaum gefrierender Syrup. Selbst wenn diese einmal so ausgeschiedenen Bestandtheile späterhin gemengt werden, vermag man doch das richtige Gefrorne daraus nicht mehr zu bilden; der Geschmack lässt immer Wasser und Syrup neben einander erkennen. Die Maschinen werden in der Blechwaarenfabrik von C. Beuttenmüller & Co. in Bretten gefertigt und können auch vom Hoflieferant E. Cohn in Berlin, Hausvoigteiplatz 12, bezogen werden. Dieselben werden in 4 Grössen hergestellt und zwar die Portion zu $^1/_4$ Pfund gerechnet

Nr.:	1	2	3	4	für
Portionen:	3	6	12	24	

Dieselben bedürfen an Material zur Kältemischung

Nr.:	1	2	3	4
Eis, Kilogr.	$^3/_4$	$1^1/_2$	3	6
Salz, Kilogr.	$^1/_4$	$^1/_2$	1	2
Salzlösung, Liter	$^1/_4$	$^1/_2$	1	2

In den einzelnen Maschinen lässt sich natürlich auch weniger Gefrornes bereiten, als der Nummergrösse entspricht. Nr. 4 lässt sich auch als Weinkühler benutzen und bietet es vor den gewöhnlichen Frappirapparaten den Vortheil, dass die Flasche aussen immer trocken bleibt und der Inhalt zu einer sehr tiefen Temperatur gekühlt wird. Schmale Flaschen lassen sich auch in Nr. 3 einstellen. Die Maschinen sind in ihren Dimensionen so berechnet, dass sich das fertige Gefrorne eine Reihe von Stunden unverändert darin hält, somit in Vorrath für späteren Gebrauch bereitet werden kann. Wird eine Maschine allseitig, auch unten, dick mit Stroh oder mit einem Federbett eingehüllt, so kann sich das Gefrorne nahe einen vollen Tag erhalten. — Geniesst man das Gefrorne sofort nach der Vollendung, so kann man noch ein zweites Mal die nahe gleiche Menge mittelst derselben Kältemischung bereiten. Die Preise der Maschinen, einschliesslich Spaten zum Verrühren, sind bei C. Beuttenmüller & Co. in Bretten folgende

Nr.:	1	2	3	4
Thlr.:	2	3	4	5

γ) Desinfection und gewerbliche Hygiene. In der chemischen Centralstelle für öffentliche Gesundheitspflege zu Dresden[1]) sind neuerdings zahlreiche Untersuchungen mit verschiedenen Desinfectionsmitteln angestellt worden, wobei Düngerjauche als zu desinficirende Flüssigkeit diente; die Hauptresultate derselben sind nachstehend zusammen gestellt. Der Werth von Chlorkalk und Schwefelsäure, welches als das wirksamste Desinfectionsmittel gefunden wurde, ist dabei ausgedrückt durch 100,

1) Deutsche Industrieztg. 1872 p. 357.

während die übrigen Zahlen die Wirkung der betreffenden Mittel im Verhältniss zu dem wirksamsten Mittel anzeigen:

Chlorkalk mit Schwefelsäure . . .	100,0
Chlorkalk mit Eisenvitriol	99,0
Lüder & Leidloff's Pulver . . .	92,0
Carbolsäure-Desinfectionspulver . .	85,6
Gelöschter Kalk	84,6
Alaun	80,4
Eisenvitriol	76,7
Chloralum	74,0
Bittersalz	57,3
Uebermangans. Kali mit Schwefelsäure	51,3

Bei Anwendung von Chlorkalk und Eisenvitriol werden 2 Th. Chlorkalk und 7 Th. Eisenvitriol, jedes in Wasser vertheilt und dann gemischt, angewendet. Das Desinfectionspulver von Lüder & Leidloff in Dresden enthält ca. 36 Proc. schwefelsaures Eisenoxyd, schwefelsaures Eisenoxydul und Gyps und verdankt seine starke desinficirende Wirkung besonders dem Eisenoxyd. — Als coagulirende Desinfectionsmittel dienten besonders Alaun und Chloralum. Unter letzterm Namen wird seit vorigem Jahr ein Desinfectionsmittel vielfach empfohlen, welches in Flaschen von ca. 1 Pfd. Inhalt à 15 Sgr. in den Handel gebracht wird und welches nach Untersuchungen von H. Fleck (welchen freilich anders lautende entgegenstehen; siehe unten. D. Red.) eine Auflösung von kalkhaltigem Thon in Salzsäure im Werth von nicht mehr als 2 Sgr. ist. Es ist demnach vor Ankauf dieses Mittels, wegen seines emi-

[redacted]

ausserdem Gyps in wechselnden Antheilen. Die Wirkung des Pulvers auf die Zersetzungsprodukte der Fäcalmassen und des Harns ist daher folgende. Die freie Schwefelsäure sättigt zunächst das freie Ammoniak und bildet schwefelsaures Ammoniak; ihre Menge genügt dazu, da das freie Ammoniak selbst in minderm Grad auftritt. Das wasserfreie schwefelsaure Eisenoxydul, von dem 16 Th. bezüglich der Wirkung gleich 29 Th. Eisenvitriol zu setzen sind, bewirkt die Zersetzung des kohlensauren Ammoniak in schwefelsaures Ammoniak und kohlensaures Eisenoxydul. Letzteres ist dann geeignet, Schwefelammonium zu Schwefeleisen und kohlensaurem Ammoniak zu binden und letzteres wird wieder durch neue Partien von schwefelsaurem Eisenoxydul zerlegt. Diese Vorgänge würden nicht vollständig genügen, wenn nicht gleichzeitig auch schwefelsaures Eisenoxyd vorhanden wäre, welches den werthvollsten Bestandtheil des Desinfectionspulvers bildet. Diese Zugabe bewirkt nämlich nicht nur eine Bindung des Schwefelwasserstoffes im Schwefelammonium zu Schwefeleisen, sondern ist auch im Stande, dieses Gas wirklich zu zerlegen in seine Bestandtheile Schwefel, welcher sich abscheidet, und Wasserstoff, welcher unter gleichzeitiger Reduction des Eisenoxyd zu schwefelsaurem Eisenoxydul in Wasser übergeht; somit ist der Fäulnissherd der organischen Stoffe vollständig zerstört, eine Entwickelung von Miasmen unmöglich. Dabei ist keines der entstandenen Produkte, nämlich schwefelsaures Ammoniak, kohlensaures Eisenoxydul oder das daraus gebildete Eisenoxydhydrat und Schwefel flüchtig, somit auch alle Ursache eines Geruches unterdrückt. Die so desinficirten Fäcalmassen etc. sind nicht nur als Dünger völlig brauchbar, sondern es werden ihnen auch alle Stickstoffantheile in Form von schwefelsaurem Ammoniak erhalten, welches man künstlichen Dünger-Mischungen absichtlich zusetzt. Die Phosphorsäure bleibt als phosphorsaurer Kalk unangetastet oder wird in das besser wirkende phosphorsaure Ammoniak übergeführt. Nachtheile für den Pflanzenwuchs können nicht entstehen, da Eisen in den beiden genannten Formen stets schon im Boden vorhanden ist, und Schwefel ist an sich unlöslich, also auch ohne Einfluss. Der sonst noch im Desinfectionspulver vorhandene Gyps (schwefelsaurer Kalk) hat schon seit langer Zeit in Frankreich und der Schweiz Anwendung gefunden, um im Compost das Ammoniak als schwefelsaures Ammoniak sehr lange Zeit festzuhalten. Demnach desinficirt das Pulver gründlich und erhält dem Dünger alle werthvollen Bestandtheile, ohne sonst an sich irgend nachtheilig zu werden. Zu diesen Vorzügen in chemischer Beziehung kommt nun noch eine Reihe sehr günstiger Eigenschaften, welche das Desinfectionspulver besonders brauchbar machen. Es ist trocken, lässt sich in Packete von bestimmtem Gewicht bringen, lässt sich sehr lange unzersetzt aufbewahren, selbst frei an der Luft, macht nur Papier zum Einschlagen nöthig und zerstört dies nicht; weiter ist es ganz geruchlos und kann demnach überall ohne Belästigung aufbewahrt werden, in keinem Fall kann es Anlass zu einer giftigen Wirkung geben, welche bei Carbolsäure und Chlor möglich ist, dabei tritt seine Wirkung sofort ein, ohne eine Lösung nöthig zu machen, und es enthält Nebenbestandtheile, welche die Dauer der Wirkung garantiren (*Gyps, Eisenoxyd*). Durch die Dauer der Wirkung ist auc

der Bedarf ein sehr geringer, berechnet nach den Tagen und der Personen-zahl, und endlich ist der Preis ein sehr billiger (in Fässern von 5 bis 8 Ct. $1^2/_3$ Thlr. pro Brutto-Ctr., in Packeten zu 2 Pfd. pro 50 Stück 2 Thlr.). Diese Vorzüge haben dem Lüder & Leidloff'schen Pulver eine sehr ausgedehnte Verbreitung verschafft und liegen uns die günstigsten Zeugnisse von Staats- und städtischen Behörden, Eisenbahnverwaltungen u. s. w. über dasselbe vor.

F. Jean[1]) theilt eine ausführliche Schilderung mit dem Verfahren der Umwandlung der Fecalstoffe in Düngepulver (Poudrette) mit. Eine Anzahl in England ertheilter Patente bezieht sich auf die Behandlung von Cloakenstoffen, so das von H. Smith[2]), von H. Y. D. Scott[3]), von J. Banks und W. Walker[4]) etc.

E. Cohn[5]) beschreibt ein transportables geruchloses Erd-closet. Wir verweisen auf die mit Abbildung versehene Abhandlung.

Das pneumatische System zur Entfernung von Abort-stoffen von Capitän Liernur[6]) ist, wie P. Maax Geesterames in Leyden, Liernur's Repräsentant in den Niederlanden[7]) mittheilt, in Amsterdam und in Leyden mit gutem Erfolg in Anwendung. In der ersten Stadt wird es benutzt in einem Häusercomplex, der 61 Wohnungen enthält und in einem andern, der einer Baugesellschaft gehört, in Leyden dagegen in vier Häusercomplexen, die 131 Wohnungen umfassen. Vor Einführung des Systems waren in diesem Stadttheil die gesundheitlichen Verhältnisse äusserst ungünstig, eine Choleraepidemie hatte $^1/_{10}$ der Bevölkerung hinweggerafft und auch der Typhus richtete grosse Verheerungen an. Die Ursache stellte sich bei Legung der Röhren für das Liernur'sche System heraus, die gemauerten Abzugscanäle waren vollständig verfallen, so dass die organischen Stoffe in den Boden und in die Brunnen durchsickerten. Es ist in Leyden vorgekommen, dass Gegenstände aus Böswilligkeit in die Abtritte eingeworfen wurden, um die Räumung durch die Luftverdünnung zu verhindern, dieselben sind aber in der Regel durch den Luftdruck bei der Räumung entfernt worden. Die Röhren überziehen sich bei dem Liernur'schen System nicht, wie befürchtet worden ist, im Innern mit einem immer wachsenden Ueberzug, sondern bleiben auffällig rein. Die Räumung erfolgt täglich. (In Beantwortung einer kürzlich an uns gelangten Anfrage geben wir hier die Adresse der Patentinhaber: C. Liernur & de Bruymkops, Frankfurt a. M., Eiserne Hand 8.)

---

1) F. Jean, Monit. scientif. 1872 p. 276.
2) H. Smith, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 593.
3) H. Y. D. Scott, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 391 und 485.
4) J. Banks und W. Walker, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 442.
5) E. Cohn, Deutsche Industriez. 1872 p. 165; Industrie-Blätter 1872 Nr. 15 Dingl. Journ. CCVI p. 69; Polyt. Centralbl. 1872 p. 675.
6) Jahresbericht 1869 p. 511; 1870 p. 548; 1871 p. 695.
7) Engineering 1872 Nr. 313 p. 432; Deutsche Industriez. 1872 p. 268.

Bürgermeister und Rath von Amsterdam haben erklärt, dass die Ergebnisse der Liernur'schen Anlagen, die Möglichkeit nachgewiesen haben, menschliche Excremente auf leichteste Weise, ohne Gesichts- oder Geruchsorgane zu belästigen, aus den Häusern wegzuschaffen, bevor sie durch Entwickelung schädlicher Gase die Gesundheit gefährden können. Es stehe folglich der zwangsweisen Einführung des Liernur'schen Abfuhrsystems nichts mehr im Wege. Demnach hat auch der Rath zu Amsterdam bei sieben im Aufbau begriffenen ausgedehnten Häusercomplexen die Anbringung der Liernur'schen Röhren anbefohlen [1]).

H. Fleck [2]) hat seine werthvollen Mittheilungen über hygienisch-chemische Untersuchungsmethoden fortgesetzt. Er bespricht ausführlich die quantitative Bestimmung des Ammoniaks in Brunnen- und Flusswässern.

Literatur über Untersuchung von Wasser und gewerbliche Hygiene.

1) Deutsche Vierteljahrschrift für öffentliche Gesundheitspflege. Redigirt von Georg Varrentrapp. Bd. IV 1872.

Der vierte Jahrgang der im Jahresbericht wiederholt besprochenen Vierteljahrschrift (vergl. Jahresbericht 1869 p. 517; 1870 p. 559; 1871 p. 709) enthält abermals eine Reihe trefflicher Originalabhandlungen von Autoritäten und bekannten Namen auf dem Gebiete der Hygiene, darunter auch Arbeiten und Notizen aus der gewerblichen Gesundheitspflege (besonders hervorzuheben sind in dieser Hinsicht die Berichte von Knauff und Esser über die zu Amsterdam und Leyden angestellten Versuche mit dem Liernur'schen Systeme), so dass die vorliegende, Zeitschrift, an deren Spitze der rühmlichst bekannte G. Varrentrapp getreten auch dem Technologen angelegentlichst zu empfehlen ist.

---

1) Vergl. Vierteljahrsschrift für öffentl. Gesundheitspflege 1872 p. 316.
2) H. Fleck, Journ. f. pract. Chemie V p. 263—273.

VI. Gruppe.

Technologie der Gespinnstfasern.

Flachs.

William Skey[1]) theilt seine Wahrnehmungen über eine in gewissen Faserstoffen enthaltene, auffallender Farbenveränderungen fähige Substanz und über das Verhalten des neuseeländischen Flachses und des Manilahanfes zu starker Kalilauge mit. Bei Versuchen, die Faser von *Phormium tenax*, den neusee- [redacted]

... Verhalten, nachdem sie 18 Stunden lang mit Wasser g...
... 8 Tage lang in Wasser eingeweicht oder 2 Stunden lang mit sied...
...ther, Alkohol oder Chloroform behandelt ist. Nachstehend ist da...
... einiger mit Oxydationsmitteln behandelter Faserstoffe gegen Am...
...gegeben.

Rosenroth gefärbt.	Braun gefärbt.	Unverändert
Phormium tenax.	Holz.	Hanf.
Fasern.	Manilahanf, unrein,	Sunnhanf.
Sunnhanf.	Manilahanf, rein (?)	Rheea (Chinag...
Aloehanf.		Rohe Baumwo...
		Linum (Flach...

Der Verf. hält es auf Grund seiner Versuche für ausgemacht, da... Faserstoffe, darunter die Faser von *Phormium tenax*, selbst nachd... der grössten Sorgfalt zubereitet sind, so dass sie ganz rein zu sein ..., eine von der Cellulose verschiedene Substanz enthalten, welche in ... beim Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und verdünnter Sal... löslich ist, das vorstehend angegebene Verhalten zeigt und nicht ... mische Mittel der Faser entzogen werden kann, ohne dass diese besc... wird. Im weiteren Verlaufe seiner Abhandlung giebt der Verf. jedoc... Digerirt man die frische Faser (wohl die von Phormium t... 4 Stunden lang mit schwacher Kalilösung, so wird sie an den Ende... der Aussenseite weiss, und diese Theile geben dann nach der Behan... einem Oxydationsmittel keine Reaction mit Ammoniak mehr. Verlä... wirkung von verdünnter Säure bringt dieselbe oder nahezu di... Wirkung hervor. In beiden Fällen wird die Faser zwar geschwächt, a... aber doch nicht verändert zu werden.

Kocht man neuseeländischen Flachs oder Manilahanf 4 Stunden ... mit einer starken Lösung von kaustischem Kali, so werden diese Fase... eine weiche, breiartige Masse, ähnlich dem Halbzeug der Papierfab... verwandelt, in welcher die Elementarfasern vollkommen zusammenhä... sind, so lange sie noch feucht ist, welche aber, wenn sie getrocknet ist, ei... bedeutende Festigkeit hat. Dies ergiebt sich daraus, dass ein aus dieser ... dargestellter, nicht gedrehter Faden im trockenen Zustande ein Gewicht ... mehreren Pfunden trägt, aber, sobald man ihn an irgend einer Stel... einem Tropfen Wasser benetzt, nicht ebenso viele Grains zu tragen ve... Dieses Verhalten bleibt dasselbe, wenn man vor dem Trocknen durch Be... lung mit einer verdünnten Säure und darauf folgendes Waschen das ... vollständig entfernt, wodurch die Faser ausnehmend weich, seidenartig ... aus wird. Alkohol, Aether etc., statt Wasser zum Benetzen der F... angewendet, verringern die Cohäsion der Elementarfasern nicht. Betr... man den trockenen Faden ..., so sieht man, dass ... verschlungenen, eingeschrumpften, zusammengefallenen Elementarfas... besteht; befeuchtet man ihn mit Wasser, so bemerkt man ... Fasern anschwellen ... und einen deutlich... ...sten, glatten Umriss ... unverändert und scheinen ... Einwirkung des Alk... ... geschlossen zu sein.

Die Thatsache, dass der neuseeländische Flachs durch einen einzigen Prozess in ein Halbzeug verwandelt werden kann, welches aus vollständigen, gleichmässig etwa einen halben Zoll langen Faserzellen besteht, die eine reine Farbe und einen schönen Glanz haben, kann vielleicht zur Erzeugung einer ganz neuen Classe von Fabrikaten führen, die mit grösserer Leichtigkeit, als sie bei der Fabrikation des gewöhnlichen feinen Papieres stattfindet, ein Material liefern wird, welches eine gleichmässige Textur, Festigkeit und Körper besitzt. Nachdem man, die gallertartige Beschaffenheit, welche die Masse im nassen Zustande besitzt, benutzend, derselben die beabsichtigte Form gegeben hätte, könnte man sie ohne Schwierigkeit in Berührung mit einem solchen Material trocknen, welches die Fasern verhindern würde, wieder Wasser zu absorbiren.

Die englische Regierung hat neuerdings (1872) durch eine Commission Untersuchungen über den Anbau etc. des neuseeländischen Flachses (*Phormium tenax*) anstellen lassen und diese Commission hat kürzlich ihren Bericht veröffentlicht. Nach demselben waren im Jahr 1870 in Neuseeland 161 Anstalten zur Gewinnung dieses Faserstoffes vorhanden, die mit 1450 Pferdekräften und 1766 Arbeitern 4457 Tons à 20 Ctr. lieferten. Die Verarbeitung ist allgemein die, dass die grünen Blätter durch rasch rotirende Walzen mit vorstehenden Schlagflügeln abgeschält werden, welche die Oberhaut gegen eine feste Platte andrücken, während die Fasern unverletzt bleiben. Die letzteren werden nach verschiedenen Methoden gewaschen, getrocknet und gebleicht, dann dem Schwingen mit Hand oder mittelst Maschinen ausgesetzt und endlich für den Versandt verpackt. In dieser Arbeitsweise sind in neuerer Zeit keine wesentlichen Veränderungen eingeführt worden, doch ist in Folge grösserer Geschicklichkeit und Erfahrung die Beschaffenheit der Faser besser als früher, so dass dieselbe auf dem Londoner Markt stärker gesucht ist, da sie dem Manilahanf im Ansehen näher kommt; nach Ansicht von Sachverständigen lässt sie sich so verarbeiten, dass sie letzteren sogar übertrifft. Das in neuester Zeit versuchte Nassschwingen hat sich ökonomisch noch nicht bewährt, da es in Folge des vermehrten Verlustes von Fasern und der vermehrten Arbeit die Kosten um 6 bis 10 Pfd. Stg. pro Ton steigert, während beim Verkauf nur ein um 3 Pfd. Stg. höherer Preis erzielt wird; doch empfiehlt die Commission dringend die Fortsetzung der Versuche. Die Reinigungsanstalten werden meist mit Dampf betrieben; für gute Reinigung ist auch eine bedeutende Wassermenge nöthig. Bei sorgfältiger Reinigung und Verpackung wird die Faser mit 17 bis 21 Pfd. Stg. pro Ton ($5^2/_3$ bis 7 Thlr. pro Ctr.) bezahlt, während der gewöhnliche Preis etwa 15 Pfd. Stg. (5 Thlr. pro Ctr.) beträgt. Zur Darstellung von 1 Ton Faser sind $5^1/_2$ Tons Blätter erforderlich; eine kräftige Pflanze in geeignetem Boden giebt jährlich etwa 4 Blätter von 3 bis 5′ Länge. Stricke von neuseeländischem Flachs halten, wenn sie trocken gehalten werden, um 60 Proc. besser als wenn sie getheert sind und um 34 Proc. besser als Stricke von Manilahanf. Letztere werden allerdings durch Befeuchten mit Salzwasser besser, während die ersteren dadurch 34 Proc. an Dauerhaftigkeit verlieren. Sehr widerstandsfähig ist der neuseeländische Flachs, wenn er eingeölt wird.

Aus einer Abhandlung von S. Friedländer[1]) (in Proskau) über den Flachsbau in Irland heben wir das gegenwärtig dort angewendete Röstverfahren[2]) hervor. Die Röstgruben sind lange, tiefe Gruben, welche lange vorher, ehe sie gebraucht werden, womöglich schon im Winter fertig gemacht werden. Sie sind entweder in Thon gegraben oder mit solchem ausgelegt; in jedem Falle müssen sie wasserdicht sein; man legt sie in geschützte Lage, der Sonne ausgesetzt. Durch eine am Boden oder an der Seite befindliche Oeffnung lässt man das gebrauchte Wasser ab, wenn sich das überhaupt ermöglichen lässt. Kann man einen höher gelegenen, grossen Wasserbehälter anbringen, welcher die eigentlichen Röstgruben speist, so wird dies für sehr vortheilhaft gehalten. Die Dimensionen werden nicht gern zu gross genommen, 2,75—3,66 Meter Breite und höchstens 1,22 Meter Tiefe sind die gewöhnlichen. Die Durchschnittsernte einer Hektare erfordert gewöhnlich zwei Gruben von den angegebenen Dimensionen und ca. 18,5 Meter Länge. Als Röstwasser wird weiches Wasser natürlich jedem anderen vorgezogen, und mässig hartes Wasser wird dadurch, dass man es längere Zeit an der Luft stehen lässt, wenigstens etwas weicher gemacht. Ein geringer Eisengehalt wird nicht mehr so gefürchtet als früher; ist der Gehalt daran nicht so bedeutend, dass das Wasser einen eisenhaltigen Absatz giebt, so wird in solchen Gegenden, wo der Boden besonders gut zum Flachsbau geeignet, ein anderes Wasser aber nicht zu haben ist, blos aus diesem Grunde die Kultur nicht eingestellt, obgleich der Flachs dann eine schlechtere Farbe bekommt und an Werth verliert. Ein grösserer Kalkgehalt macht dagegen das Wasser zum Rösten unbenutzbar; die Härte darf nicht so bedeutend sein, dass Seifenlösung eine flockige Trübung im Wasser hervorruft. Die meisten von der Gesellschaft untersuchten irischen Röstwasser zeigen übrigens weniger als 16 Grad (englisch) Härte, unter 78 Wasserproben zeigten nur neun zwischen 17 und 20 Grad und eine einzige 26,09 Grad. Ein und dasselbe Wasser wird niemals zweimal zum Rösten benutzt. Um während der Röstzeit nicht an Wassermangel zu leiden, wird es empfohlen, die Gruben im Winter fertig zu machen und gut zu reinigen, sie dann im Frühjahr mit Drainwasser zu füllen und gefüllt zu erhalten. In diese Gruben nun wird der Flachs zum Rösten eingelegt, und zwar wird die gesammte Ernte eines Tages noch an demselben Abend in's Wasser gebracht und niemals mit der des vorhergehenden Tages gemischt. Die Bündel werden reihenweise, dicht nebeneinander, die Wurzelenden nach unten eingelegt, bis die Grube voll ist, dann wird der Flachs mit Stroh oder anderem Deckmaterial gedeckt, und hierauf kommen entweder mit Steinen beschwerte Bretter, wenn man sie haben kann, oder man deckt mit Rasenstücken, die Grasseite nach unten, um die Bündel unter Wasser zu halten. Sind die Gruben schon vorher gefüllt, so muss der Flachs natürlich sofort in das Wasser eingelegt werden; hat man aber ein höher gelegenes Reservoir zur Füllung der Gruben zur Verfügung, so setzt man die Bündel trocken ein und lässt das Wasser erst zu, nachdem sie mit Steinen

1) S. Friedländer, Annal. der Landwirthschaft 1872 XII p. 299.
2) Jahresbericht 1855 p. 277, 279, 283; 1856 p. 291.

beschwert sind. Je rascher die Gährung eintritt, um so besser. Hebt sich dann in Folge der Gasentwickelung der Flachs, so muss er unter Wasser gedrückt und mit mehr Steinen beschwert werden, lässt die Gährung nach, so werden wieder Steine abgenommen, damit er wieder heraufkommt, aber ohne über die Oberfläche des Wassers herauszuragen.

Nach einigen Tagen beginnt man den Flachs zu untersuchen, man nimmt ein oder zwei Bündel von verschiedenen Theilen der Grube heraus, öffnet sie und sieht, ob Schleim in der Mitte des Bündels erscheint, und ob der Flachs beim Griff sich weich anfühlt: ist dies der Fall, so nähert sich der Prozess seinem Ende; er ist beendet, wenn die Stengel mit einer grünlich schleimigen Substanz bedeckt sind, welche sich leicht durch sanftes Durchziehen zwischen Zeigefinger und Daumen abstreifen lässt, oder wenn sich bei langsamem Biegen über den Zeigefinger der holzige Theil des Stengels leicht von der Faser trennt und aufspringt. Der Stengel muss über seine ganze Länge hin auf diese Weise geprüft werden und muss besonders in der Mitte diese Zeichen zeigen, und ebenso müssen grobe und feine Stengel untersucht werden. Diese Untersuchungen müssen, sobald sie einmal begonnen haben, täglich einmal, wenn der Prozess sich seinem Ende nähert, sogar täglich zweimal fortgesetzt werden; sobald dann die Zeichen der hinreichenden Röste konstatirt sind, wird der Flachs herausgenommen, ein bis zwei Stunden abtropfen gelassen und dann zu den Trockenplätzen gebracht. Das Röstwasser, dem von Einzelnen besonders düngende Kraft zugeschrieben wird, wird von diesen aufgepumpt und in Karren über das zu düngende Land vertheilt, ob-

[redacted]

Faser dann leicht von dem Holze, zieht sich dabei zusammen und zwingt dadurch den Holzstengel, sich zu krümmen. Sobald dieses eingetreten ist und leichtes Reiben den Holzkörper brechen und abfallen macht, während die Faser unversehrt zurück bleibt, kann der Flachs vom Grase entfernt werden; doch muss der Tag, an dem dies geschieht, trocken und der etwa gefallene Thau schon verdunstet sein; die Stengel werden dann mit grosser Sorgfalt aufgenommen, an den Wurzelenden gefasst und, nachdem diese möglichst gleich gestellt sind, mässig fest in kleine Bündel gebunden. Ist das Wetter gut, so werden die letzteren durch einige Tage in Kapellen gesetzt, ist das Wetter dagegen unsicher, so werden sie sofort auf den Boden genommen, oder in Schober gesetzt und sind dann fertig zum Brechen. Trifft in die Röstzeit schlechtes Wetter, und ist keine Aussicht auf Besserung, wenn der Röstprozess seinem Ende naht, so wird der Flachs aus der Röstgrube genommen, ehe er vollständig fertig ist, weil er dann auf dem Grase den Unbilden der Witterung besser Widerstand leisten kann, ohne selbst Schaden zu leiden. Ist andererseits der Flachs ausgeröstet und auf dem Grase getrocknet, und es droht Regen, oder die Sonne brennt während des Tages sehr heftig, dann wird er sofort aufgenommen und in Schober gesetzt und muss nun allerdings in diesen einige Monate bleiben, um dieselben Eigenschaften zu erhalten, welche längeres Verweilen auf dem Grase ihm ertheilt hätte. Trifft dagegen anhaltender Regen den Flachs auf dem Grase, ehe er trocken ist, so leidet der Flachs sehr und schimmelt leicht, besonders wenn das Gras anfängt ihn zu durchwachsen; in diesem Falle setzt man ihn in kleine Kapellen in Form eines Kegels, indem man ihn am oberen Ende fasst, eine grosse Hand voll kegelförmig aufstellt und den oberen Theil leicht dreht; ein solcher Kegel widersteht einem leichten Winde; Sturm nimmt ihn allerdings mit und richtet vielen Schaden an.

Mitunter wird in Irland der grüne Flachs, wenn er sich der Reife nähert, von einer Pilzkrankheit befallen, welche dort als Brand (*Firing*) bezeichnet und durch einen Rostpilz *Melampsora lini* hervorgerufen wird. Die Krankheit findet sich auch in Holland, Belgien und Frankreich (in Deutschland nur vereinzelt) und trifft in Irland hauptsächlich das Produkt von holländischer Saat. Der Stengel erscheint gesprenkelt mit Flecken von dunkelbrauner Farbe, welche aussehen, als wären sie eine Folge von Feuer, daher der Name. Der Flachs muss dann genau beobachtet werden, und macht die Krankheit Fortschritte, so muss er sofort, auch wenn er noch nicht hinreichend reif ist, gerauft und geröstet werden. In den meisten Handbüchern findet sich bei der Besprechung des Schenck'schen Verfahrens der Warmwasserröste die Bemerkung, dass dieses Verfahren in Irland vielfach eingeführt sei; sollte dies früher wirklich der Fall gewesen sein, so ist es jetzt sicher ganz aufgegeben, wenigstens konnte mir auch nicht ein Platz genannt werden, wo es jetzt noch ausgeführt würde. Die belgische Methode den gerauften Flachs auf dem Felde zu trocknen und erst im nächsten Jahre zu rösten, wird in Irland nur in den seltenen Fällen, dass zur Röstzeit kein Wasser zu beschaffen ist, in Anwendung gebracht; die Zeit nämlich, in der es noch so warm ist, dass sich der Flachs mit Vortheil rösten lässt, ist auch in Irland, trotz des

milden Klima's, eine sehr beschränkte. Man behandelt ihn dann ganz wie in Belgien; er wird nach dem Raufen nicht gebunden, sondern sofort in lange Kapellen gesetzt, bis er trocken ist, dann gebunden und in regelmässige Haufen gesetzt, welche, wie Holzklaftern, ein Bündel breit und acht bis zehn Bündel hoch sind. In diesen Haufen bleibt er, bis er ganz trocken ist, bei gutem Wetter ca. einen Monat; sie werden öfter untersucht, ob sich der Flachs in ihnen erwärmt und, sobald dies der Fall ist, umgesetzt. In Schobern oder Scheuern bleibt dann der Flachs über den Winter. Wie in Deutschland wird auch in Irland an vielen Orten, wo der Flachs mit der Hand gebrochen und geschwungen wird, derselbe vorher im Ofen gedarrt trotz der vielfachen Abmahnungen der Flachsbaugesellschaft, und obgleich die Leute ganz gut wissen, dass die Faser dadurch sehr beschädigt und rauh und hart wird. Die irischen Handgeräthe sind von sehr unvollkommener Konstruktion, und deshalb hat die *Flax Extension Company* in neuerer Zeit eine grosse Anzahl belgischer Geräthe eingeführt und vertheilt; indess wird der bei weitem grösste Theil des gewonnenen Flachses in den Schwinganstalten gebrochen und geschwungen.

Wolle.

E. Kopp[1]) giebt eine Zusammenstellung derjenigen Methoden, welche sich zur Unterscheidung von thierischen und pflanzlichen Faserstoffen in gemischten Geweben am besten eignen.

[redacted]

Cellulose widersteht auch der Wirkung des Chlor und der unterchlorigsauren Salze ziemlich gut und entwickelt beim Verbrennen keinen characteristischen Geruch.

Wolle widersteht der Einwirkung der Säuren, selbst concentrirter und heisser, ganz gut, durch Aetzlaugen dagegen wird sie, besonders bei höherer Temperatur, gelöst. Da die Wolle schwefelhaltig ist, so entsteht bei ihrem Auflösen in Aetznatron Schwefelnatrium, durch welches essigsaures Bleioxyd schwarz gefärbt wird. Durch Salpetersäure wird die Wolle intensiv gelb gefällt; ganz ähnlich verändernd wirken Chlor und unterchlorigsaure Salze, die ihr auch eine gleiche gelbe Farbe ertheilen. Schweitzer's Reagens ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wirkung auf Wolle, löst aber dieselbe in der Wärme auf. Bei ihrer Zersetzung durch Hitze entwickelt die Wolle den characteristischen Geruch von verbranntem Horn. Sie zeigt eine grosse Verwandtschaft für Farbstoffe im Allgemeinen, besonders aber für künstlich dargestellte, von denen sie selbst ohne Beihilfe von Beizmitteln mit der grössten Leichtigkeit gefärbt wird.

Seide giebt beim Verbrennen einen ähnlichen Geruch wie Wolle. Von den oben genannten Säuren wird sie, wenn diese concentrirt sind, und namentlich bei Anwendung höherer Temperatur, aufgelöst; von kalter Salpetersäure wird sie gelb gefärbt; mit Wasser verdünnte Säuren wirken nicht sehr kräftig auf sie. Concentrirte Alkalilaugen lösen Seide so gut wie Wolle; die Lösung enthält aber kein Schwefelalkali. Von sehr verdünnten Alkalilaugen wird Seide verändert, aber nicht gelöst; Ammoniak ist ohne Wirkung, Schweitzer's Reagens wirkt ebenso wie auf Baumwolle. Gegen Farbstoffe verhält sich die Seide in Bezug auf Verwandtschaft in gleicher Weise wie Wolle. Zur Erkennung der verschiedenen Arten von Gespinnstfasern in gemischten Geweben ist das Mikroskop ein sehr wichtiges Hilfsmittel; im Nachstehenden soll aber davon abgehen und sollen nur die chemischen Reactionen berücksichtigt werden.

Um Pflanzenfasern (Baumwolle, Hanf, Flachs, Jute etc.) in einem aus Wolle und Seide bestehenden Gewebe nachzuweisen, braucht man nur letzteres in einer wässerigen Lösung von Aetznatron (aus 10 Thln. geschmolzenem Aetznatron in 100 Thln. Wasser) zu kochen. Wolle und Seide werden aufgelöst, die Pflanzenfaser aber wird nicht angegriffen und bleibt mit ihren wesentlichen characteristischen Eigenschaften als Rückstand. Ist die Pflanzenfaser gefärbt, so bringt man das Ganze zur bessern Unterscheidung derselben auf ein kleines Kattunfilter und wäscht es mit heissem Wasser aus; dann bringt man die ausgewaschene Faser in lauwarmes Wasser, welches mit ca. 5 Proc. Salzsäure angesäuert ist; 10 Minuten später fügt man ein wenig Chlorwasser oder einige Tropfen Chlorkalklösung hinzu, wodurch die Pflanzenfaser gebleicht wird. Das Filtrat der Aetznatronlösung, welches die Wolle oder Seide enthält, kann unmittelbar auf die Gegenwart von Wolle geprüft werden. Ist dieselbe vorhanden, so hat sich Schwefelnatrium gebildet, welches in Lösung geblieben ist; dasselbe lässt sich sofort durch Zusatz von einigen Tropfen einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd nachweisen. Entsteht ein weisser *Niederschlag*, welcher sich beim Umschütteln wieder voll-

ständig löst, so ist nur Seide zugegen gewesen; wenn sich dagegen ein bleibender schwarzer Niederschlag von Schwefelblei bildet, so enthält das geprüfte Gewebe Wolle.[1]) Anstatt des essigsauren Bleioxydes kann man nach R. Wagner auch einige Tropfen einer Lösung von Nitroprussidnatrium anwenden, welches der Flüssigkeit bei Gegenwart von Schwefelnatrium eine schöne violette Färbung ertheilt.[2])

Ist das Gewebe stark mit Farbstoff versehen, so empfiehlt es sich, dasselbe, in kleine Stücke zerschnitten, 15 bis 20 Minuten lang unter zeitweiligem Umrühren in ein Gemisch von 2 Volumen Schwefelsäure von 66° Bé. und 1 Volum gleich starker rauchender Salpetersäure zu tauchen. Dadurch werden Wolle, Seide und Farbstoff oxydirt und zerstört, die Pflanzenfaser dagegen wird in Schiessbaumwolle umgewandelt und behält ihre characteristische faserige Textur. Das Ganze wird darauf in eine verhältnissmässig grosse Menge Wasser gebracht, in welchem die Schiessbaumwolle sich absetzt; die Flüssigkeit wird abgegossen und der Rückstand auf einem Filter gesammelt, vollständig ausgewaschen und getrocknet. Der trockene Rückstand zeigt nun die explosiven Eigenschaften der Schiessbaumwolle. Zur Prüfung von weissen oder nicht zu dunkel gefärbten gemischten Geweben kann man auch die Verwandtschaft der thierischen Fasern zu den künstlich dargestellten Farbstoffen benutzen. Ein ziemlich dunkel gefärbtes Gewebe muss zuvor durch Behandlung mit schwachem Chlorwasser und darauf folgendes gründliches Auswaschen mit kochendem Wasser entfärbt werden. Es sind hier aber gewisse Vorsichtsmaassregeln zu beachten, da auch Baumwolle in Bädern von Anilinfarben gefärbt werden kann, besonders wenn sie mit stärkemehlhaltigen Substanzen und anderen zum Appretiren dienenden Stoffen imprägnirt ist. Diese müssen zunächst entfernt werden; dazu wird das Gewebe 10 Minuten lang in Wasser gekocht, welches in 100 Thln. 2 Thle. kohlensaures Natron und ein wenig Seife enthält; dann wird das Zeug in heissem Wasser gespült, 5 bis 10 Minuten lang in Wasser von 50 bis 60° C. gelegt, welches 2 Proc. Salzsäure oder Schwefelsäure enthält, und endlich tüchtig gewaschen. Inzwischen bereitet man das Färbebad, indem man z. B. einige Decigramme Fuchsin in 25 bis 30 Kbcm. Wasser löst, die Lösung zum Sieden erhitzt und sie während des Kochens tropfenweise mit Aetznatronlösung versetzt, bis sie nur noch eine hellrosenrothe Färbung zeigt. Hierauf wird sie vom Feuer genommen und das Gewebe in die Flüssigkeit gebracht, nach Verlauf einiger Minuten herausgenommen, mit reinem Wasser gut ausgewaschen und dann getrocknet. Die Seiden- und Wollenfäden haben sich nun lebhaft roth gefärbt, während die Fäden pflanzlichen Ursprungs (Baumwolle, Flachs etc.) ganz ungefärbt blieben.

Zur Nachweisung von Wolle in Seide und Seide in Wolle kann man, wenn die Gewebe weiss oder hellfarbig sind, die Gegenwart von Schwefel in der Wolle benutzen. Zunächst bereitet man eine Lösung von Bleioxyd in Aetznatron, indem man Bleiglätte in letzterem kocht, dann absetzen lässt

---

1) Jahresbericht 1866 p. 532.
2) Jahresbericht 1867 p. 556.

l hierauf die klare Flüssigkeit abgiesst. In diesé wird das Gewebe ge-
ıcht. Die Wollenfäden werden in Folge ihres Schwefelgehaltes sofort
ıwarz, indem sich schwarzes Schwefelblei bildet, während die Fäden der
ide, welche keinen Schwefel enthalten, ihre Färbung nicht verändern.
efanelli in Florenz hat die Anwendung des Schweitzer'schen
agens (das Kupferoxyd-Ammoniak) empfohlen und verfährt in nachstehender
eise. Ein 2 □cm. grosses Stück des Gewebes wird in 10 bis 12 Kbcm.
r blauen Kupferflüssigkeit gelegt; nach 5 bis 6 Minuten ist die Seide auf-
löst, während die Wolle sich nicht im mindesten angegriffen zeigt. Wenn
Seide schwarz gefärbt ist, so muss man das zweifache Volumen der
hweitzer'schen Flüssigkeit nehmen und die Gewebeprobe 10 bis 12
nuten in derselben lassen. Nach Herausnahme des aus Wolle bestehenden
ckstandes aus der blauen Kupferlösung giebt die letztere, wenn sie rasch
t Salpetersäure übersättigt wird, keinen merklichen Niederschlag; ist aber
e pflanzliche Faser vorhanden, welche durch das Reagens in der Regel
gelöst wird, wenn auch langsam, so entsteht in der Flüssigkeit durch Sät-
ung mit Salpetersäure ein Niederschlag von Cellulose in Form weisser oder
ıwach gefärbter Flocken. Ein einfaches Verfahren besteht in der Anwen-
ıg concentrirter Säuren. Von gewöhnlicher Salpetersäure wird Seide in
Kälte gelöst, ohne dass die Wolle merklich angegriffen wird. Ebenso
hält sich Seide gegen kalte Schwefelsäure, wenn dieselbe hinlänglich con-
trirt ist. Gleichzeitig befreit die letztgenante Säure die Wolle von
anzenfasern, indem diese in Gummi oder Zucker umgewandelt werden.
stellt sich jedoch als besser heraus, kalte concentrirte Salzsäure anzu-
ıden, in welche die Gewebeprobe eingetaucht wird; in kurzer Zeit ist die
de vollständig aufgelöst, während die Wollen- und Pflanzenfasern unver-
lert zurückbleiben. Man fügt Wasser hinzu, sammelt die nicht angegrif-
en Wollen- und Pflanzenfasern auf einem Filter und wäscht sie vollständig
. Gewöhnlich müssen sie dann entfärbt werden. Um sie von einander
unterscheiden, behandelt man sie entweder mit kochender Aetznatronlauge,
che nur die Wolle auflöst, oder man wendet künstlich dargestellte Farb-
ffe an, wie Fuchsin, Anilinviolett oder Pikrinsäure, welche Baumwolle nicht
ben, wenn man mit den geeigneten Vorsichtsmaassregeln zu Werke geht.
allen diesen Proben ist es gut, die Gewebe vor ihrer chemischen Unter-
hung von ihren Appretursubstanzen und Farbstoffen zu befreien, von
teren durch successive Behandlung mit kochendem reinen oder schwach
gesäuerten oder durch Zusatz von etwas kohlensaurem Natron alkalisch
nachtem Wasser, von letzteren durch Chlorwasser etc., indem man zuletzt
ts mit reinem warmen Wasser sorgfältig auswäscht und nun das Gewebe
cknet.

Ferner bespricht Emil Kopp die Methoden, welche geeignet sind, aus
ımpen von gemischten Geweben aus Wolle und Baum-
olle die einzelnen Bestandtheile zu gewinnen und zwar

α) aus Lumpen, in denen die Pflanzenfaser in überwiegender Menge enthalten ist und welche für die Papierfabrikation geeignet sind;

β) aus Lumpen, *welche so viel* Wolle enthalten, dass es vortheilhaft

ist, die Pflanzenfasern zu zerstören, um die Wolle von ihnen zu befreien und für den Gebrauch geeignet zu machen.

α) In gut eingerichteten Papierfabriken wird die Wolle aus Lumpen, welche von derselben nur wenig enthalten, durch mechanische Mittel so genau als möglich abgesondert. Wenn in den Lumpen aus Pflanzenfasern noch ein wenig Wolle zurückbleibt, so verschwindet dieselbe beim Reinigen und Bleichen gewöhnlich vollständig, besonders während des Kochens in geschlossenen Kufen mit gebranntem Kalk oder Aetznatron, welcher Operation die Hanf-, Leinen- und Baumwollenlumpen unterworfen werden, bevor sie in das Chlorbad kommen oder in der Zupfmaschine behandelt werden. Es kommt häufig vor, dass nach dem Zupfen gemischter Lumpen ein Abgang zurückbleibt, welcher noch Wolle genug enthält, dieselbe ist jedoch von so schlechter Beschaffenheit, dass sie als Gespinnstfaser nicht benutzt werden kann. Wollte man derartige Lumpen, um die Wolle aufzulösen und die Pflanzenfaser, das zur Papierfabrikation geeignete Endprodukt, zu isoliren, mit Aetznatronlauge behandeln, so würde dies wegen der mit einem solchen Verfahren verknüpften Kosten nicht der Mühe lohnen. In diesen Fällen ist die von Ward angegebene Methode (1864) anzuwenden, wonach solche Lumpen unter einem Druck von 3 bis 5 Atmosphären der Einwirkung von Wasserdampf unterzogen werden. Bei dieser Temperatur, unter dem Einflusse überhitzten Dampfes, wird die Wolle in eine schwärzliche, zerreibliche Substanz umgewandelt, welche sich mechanisch leicht im Zustand eines trockenen Pulvers abscheiden lässt, während die Papierfaser unversehrt und zur Darstellung von Papierzeug ganz geeignet zurückbleibt. Das Pulver von veränderter Wolle bildet einen ausgezeichneten Dünger, denn es enthält 73 Proc. organischer Substanz und 10 bis 12 Proc. Stickstoff, entsprechend 12 bis 14 Proc. Ammoniak.

β) An Wolle reiche, gemischte Lumpen von noch ziemlich guter Qualität werden geeigneten Prozessen zur Zerstöruug der Pflanzenfaser unterworfen. Das gebräuchlichste Verfahren besteht darin, solche Hadern gut mit Wasser zu imprägniren, welches 5 bis 10 Proc. Schwefelsäure oder Salzsäure enthält. Man lässt sie dann abtropfen, presst sie schwach und bringt sie auf die Sohle eines Trockenraumes, dessen Temperatur allmälig auf 90 bis 100° C. erhöht wird. Hier bleiben sie mehrere Stunden liegen, je nachdem sie dicker oder dünner sind. In Folge der Verdampfung des Wassers concentrirt sich die Säure in den Lumpen und wirkt mit Hilfe der erhöhten Temperatur auf die Pflanzenfaser, indem sie die Cellulose in gummiartige Substanzen und Zucker umwandelt. Hiernach ist die Pflanzenfaser sehr zerreiblich und lässt sich daher auf mechanischem Weg von der Wolle trennen, welche ihre faserige Textur beibehalten hat. Die Ausführung dieses Prozesses erfordert jedoch grosse Vorsicht, widrigenfalls die Wolle durch die Einwirkung der Säuren und einer hohen Temperatur verändert werden und ihre Milde, sowie ihre Eigenschaft, leicht zu filzen, einbüssen würde. Aus diesem Grunde arbeiten manche Fabriken in nachstehender Weise. Anstatt die getrockneten Lumpen einer höheren Temperatur auszusetzen, trocknen sie dieselben bei einer mässigen Wärme, bei 40 bis 50° C., dämpfen sie dann

mittelst eines mehr trockenen als feuchten Dampfstromes und trocknen sie darauf nochmals. Auf diese Weise wird die Pflanzenfaser leicht zu Pulver zerreiblich gemacht. Bei gemischten Hadern von sehr guter Qualität werden zuweilen anstatt der Schwefelsäure oder Salzsäure Oxalsäure oder Chloraluminium angewendet; diese Substanzen zerstören die Pflanzenfaser, ohne die Wolle merklich anzugreifen.

Anstatt mittelst des trockenen Verfahrens können die gemischten Lumpen auch auf dem nassen Wege behandelt werden. Dies geschieht nach dem Verfahren von Seloup. Man bereitet in einem Holzkübel ein Bad aus Salzsäure, welche mit dem 3- bis 4fachen Volumen Wasser verdünnt worden ist, erhitzt dasselbe mittelst eines Dampfstromes auf ungefähr 90° C. und bringt gleichzeitig die Hadern hinein. Der Dampf wird abgesperrt, sobald die Temperatur den Siedepunkt erreicht hat. Nach Verlauf von 30 bis 50 Minuten ist die Pflanzenfaser aufgelöst. Man nimmt dann die Lumpen aus dem Bade, lässt sie abtropfen, und zwar so, dass die ablaufende Flüssigkeit in das Bad zurückfliesst, da dasselbe mehrere Male benutzt werden kann und presst sie schliesslich aus. Hierauf werden die Hadern bis zur Entfernung ller Säure mit Wasser ausgewaschen; es ist aber besser, dieselben, während ie noch eine geringe Menge Säure enthalten, in eine Lösung von kohlenaurem Natron zu bringen und kräftig umzurühren. Die Soda sättigt die äure, unter Entwickelung von Kohlensäuregas, welches bei seinem Enteichen durch die Wollfasern dieselben emporhebt und dadurch von einander ennt. Die Menge der Soda muss zur Neutralisirung der Säure gerade inreichend sein. Nachher wird die Wolle in fliessendem Wasser tüchtig usgewaschen. Um sie mild zu machen, passirt man sie dann durch ein lauarmes Seifenbad, wäscht sie nochmals und trocknet sie schliesslich bei gender Wärme.

Das englische, von Stuart herrührende Verfahren beruht auf der Thatache, dass Wolle, welche mit einem Thonerdesalz imprägnirt ist, ihrer Eigenchaften durch die Einwirkung von Salzsäure und höherer Temperatur nicht eraubt wird. 50 Kilo käuflicher schwefelsaurer Thonerde und 25 Kilo ochsalz werden in 450 Liter Wasser gelöst. Mit dieser Lösung tränkt man ie Hadern, lässt sie abtropfen, presst sie schwach aus und lässt sie trocknen.)ann werden sie mehrere Stunden lang einer Temperatur von 90° C. ausgeetzt, wodurch in Folge doppelter Zersetzung schwefelsaures Natron und hloraluminium entstehen. Letzteres zersetzt sich wiederum durch die Einvirkung der Hitze, es entstehen Salzsäure und Thonerde (unter gleichzeitiger Bildung einer gewissen Menge zweifach-schwefelsauren Natrons). Die Salzäure greift die Pflanzenfasern an, welche sehr zerreiblich werden und sich lann durch mechanische Mittel in Staubform abscheiden lassen. Für starke und dicke Lumpen wendet man eine concentrirtere Lösung an, welche in 450 Liter Wasser 75 Kilo schwefelsaure Thonerde und 40 Kilo Kochsalz enthält. Anstatt die mit dieser Flüssigkeit getränkten Hadern auszudrücken und nachher bis zur Trockenheit zu erhitzen, kann man sie in derselben kochen (oder mittelst eines Stromes von feuchtem Dampf dämpfen), so dass die Pflanzenfasern zerreiblich oder sogar in Wasser löslich werden.

Ein anderer Engländer, Rowley (1864 und 1865), behandelt die ge mischten Lumpen mit schwacher Schwefelsäure, lässt sie abtropfen, presst di überschüssige saure Flüssigkeit ab und trocknet sie mittelst eines Strome warmer Luft in einem durch maschinelle Vorrichtungen beständig in Bewegun erhaltenen Sieb aus Drahtgaze. Dann werden sie mit beigemischtem heisse Sand so lange manipulirt, bis durch Reibung gegen dessen Körner alle Baum wolle pulverisirt und von der Wollfaser getrennt ist. Schliesslich wird di Abscheidung des Sandes von der Wollfaser mittelst mechanischer Vorrichtunge sehr leicht bewerkstelligt. Dieses Verfahren giebt gute Resultate und is ökonomisch. Nach E. Kopp's Ansicht besteht die rationellste und billigst Methode zur Erreichung des fraglichen Zweckes in der Anwendung eine Bades aus Schwefelsäure oder Salzsäure, welches auf 100 Theile Säure 30 bis 500 Theile Wasser enthält. Die mit der Flüssigkeit getränkten Lumpe lässt man abtropfen, presst sie schwach aus und trocknet sie langsam, inde die Temperatur des Trockenraumes oder des warmen Luftstromes allmäli auf 70°, in gewissen Fällen selbst auf 90° C. gesteigert wird. Die Temperatur muss mehrere Stunden lang unterhalten werden, um so länge je dichter oder härter die zu zerstörende Pflanzenfaser ist. Will man di Wolle wahrhaft schützen, so ist die Anwendung einer Thonerdebeize z empfehlen, welche man einfach durch Versetzen von 100 Theilen eines Säure bades mit 1 oder 2 Theilen schwefelsaurer Thonerde oder selbst gewöhnliche Alauns bereiten kann.

zelnen Branchen der Seidenmanufactur umfassen zunächst die Aufziehung der Raupen, die Production der Cocons, das Abhaspeln der letzteren zur Herstellung der Rohseide, das sogenannte Spinnen oder Zwirnen, ausserdem das Verarbeiten der verschiedenartigen Abfälle, das Färben und das Verweben der Seidenfäden in seinen mannigfaltigen Abwandelungen. Hierzu kommen noch mancherlei kleinere einzelne besondere Abänderungen, die besonders der angewendeten Hilfsmittel wegen interessant sind, wie die Gewinnung der Seidenmasse aus den Organen der Raupen und deren Verwendung zur Anfertigung von Fischernetzen oder Violinsaiten. In neuerer Zeit hat sich hierzu noch die Wiedergewinnung der Seidenfaser aus seidenen Lumpen gesellt, die jedenfalls vor der ihr ähnlichen Kunstwollindustrie das voraus hat, dass die wiedergewonnenen Seidenfasern einen verhältnissmässig ungleich höhern wirthschaftlichen Werth haben als Kunstwolle, weil die Fasern nie zusammengefilzt waren und sich deshalb in grösserer Länge wiedergewinnen lassen, also auch bei ihrer nochmaligen Verwendung weniger von dem hinzugefügten neuen Rohmaterial abweichen.

Von den einzelnen Arbeiten sei zunächst das Tödten der Raupen hervorgehoben. Die beste Methode würde unzweifelhaft diejenige sein, bei welcher man erhitzte Luft anwendet; indessen sind die hierzu bisher verwendeten Einrichtungen so mangelhaft, dass man meistens die Verwendung von Dampf vorzieht, da hierdurch das Verfahren ein sehr leichtes, schnelles und wenig kostspieliges wird. Es hat dies aber den schwerwiegenden Nachtheil im Gefolge, dass die Cocons Feuchtigkeit anziehen und, wenn sie nicht mit äusserster Sorgfalt getrocknet werden, hernach bei der Aufbewahrung ein öfteres tägliches Umwenden nöthig machen, widrigenfalls sie verstocken und erheblichen Verlust durch Abfall ergeben. Namentlich in den aussereuropäischen Seidenculturdistricten hat man diesem Zweige der Seidenerzeugung grosse Aufmerksamkeit gewidmet und z. B. mit grossen Kosten in Paris erbaute Calorifères nach China ausgeführt, da es in Gebrauch gekommen ist, behufs leichtern Transports die Cocons in hydraulischen Pressen zu behandeln, wobei sich unfehlbar Flecken in denselben herausstellen würden, wenn die eingeschlossene Raupe nicht ganz ausgetrocknet wäre.

Um das Verfahren nun zu vereinfachen, kam Alcan auf die Idee, als Tödtungsmittel einen flüchtigen Stoff, den Kampher, zu verwenden, und zwar in folgender Weise: er liess 15 Kilo Cocons zum Transport aus Südfrankreich nach Paris in eine Kiste verpacken, in welche eine kleine Quantität Kampher mit eingeschlossen war; alle Fugen der Kiste waren mit Papierstreifen verklebt, um das Entweichen von Luft zu verhindern. Obgleich die mit grosser Schnelligkeit bewirkte Versendung zu der Jahreszeit erfolgte, in welcher die Temperatur die Metamorphose der Raupe am meisten begünstigt, fand sich doch einige Wochen nach der erfolgten Ankunft beim Oeffnen kein einziger Schmetterling vor, alle Cocons waren vollkommen gesund und die Raupen hatten eine mumienartige Beschaffenheit angenommen, sie waren schwarz, verhärtet und verursachten keinerlei Flecken. Vom Kampher selbst war so gut wie nichts verflüchtigt und es lässt sich aus diesem Versuche wohl schliessen, dass das Verfahren beim Versenden von Cocons alle Beachtung verdient. —

Ein anderer sehr beachtenswerther Punct betrifft das Abhaspeln der Rohseide, eine anscheinend sehr einfache Operation, die aber sehr wichtig ist und sehr sorgfältig ausgeführt werden muss. Es genügt, darauf hinzuweisen, dass früher die Seide von Persien, China und der Levante bedeutend höher im Preis stand als die französische; dieses Verhältniss hat sich aber geändert und zwar in's Umgekehrte, seitdem man in Europa nicht mehr die Seide so behandelt, wie dies heute noch in Asien der Fall ist. Zum bessern Verständniss seien hier die Hauptpunkte erwähnt, welche beim Abhaspeln zu beobachten sind. Die ordinärste wie die feinste Rohseide besteht aus mindestens 3 oder 4 einzelnen Fäden, also aus eben so viel Cocons, die man in heissem Wasser einweicht, um die Fäden zu erweichen und von einander trennen zu können. Diese einzelnen Fäden haben aber durchaus nicht gleiche Querschnitte, sondern über ihre ganze Länge ungleiche Stärken und sind überdies nicht rund, sondern mehr platt. Es ist also Aufmerksamkeit nöthig, um dennoch einen möglichst egalen und runden Faden zu erzielen. Ausserdem muss der Faden glatt und möglichst glänzend ausfallen, wodurch eben die Seide ihren Werth erhält; soll der Faden auf diese Eigenschaften geprüft werden, so untersucht man ihn durch Zerreissen, wobei er sich als einziger glatter Faden darstellen muss; zertheilt er sich, so ist die Vereinigung der einzelnen Coconfäden nicht vollkommen gewesen. Das gute Zusammenhalten oder gewissermassen Zusammenkleben der einzelnen Fasern erzielt man durch eine Art momentanes Zusammendrehen derselben während ihres Weges aus dem Becken mit heissem Wasser bis zum Haspel, wodurch sich dieselben dicht aufeinander legen und abrunden. Um aber hier zu einem passenden Resultat zu gelangen, muss für dieselbe Seidenart die Länge des zusammengedrehten Theiles immer constant sein und hierzu construirte Vaucanson einen kleinen Apparat. Derselbe ist eine Art Brille oder Spurrolle, aus zwei kleinen concentrischen Scheiben gebildet; beide können sich eine auf der andern drehen, was durch eine die äussere Scheibe umschliessende Schnur bewirkt wird: die zusammenzudrehenden Fäden sind dann einzeln an verschiedenen einander gegenüber liegenden Puncten des innern Umfanges hindurchgeführt und der sich so erzeugende falsche Draht ist hernach für eine bestimmte Scheibengrösse immer derselbe, also unabhängig von der Aufmerksamkeit der Arbeiterin.

Ein anderer Punct von Wichtigkeit ist die Aufrechterhaltung der gleichen Nummer oder Fadenstärke. In dem Maass, wie das Abhaspeln vor sich geht und die Stärke des Coconfadens sich ändert, müssen neue Cocons angelegt werden, um diese Stärkenänderung der einzelnen Fäden auszugleichen; diese Operation macht zum guten Gelingen eine Lehrzeit von 2 bis 3 Jahren erforderlich. Der dritte in Betracht zu ziehende Punkt betrifft den Glanz des Products; wenn die Elementarfäden nicht genügend zugerichtet werden, so zeigen sie nämlich unter dem Vergrösserungsglas bogenartige Windungen und der Seidenfaden erscheint flaumartig. Werden aber die Fäden geradlinig ausgespannt, so reflectiren sie das Licht und der Faden bekommt einen eigenen Glanz. Besonders auf der Anwendung des Dampfes beruhen die Fortschritte, die man in der Abhaspelung gemacht hat; denn wenn man, wie es noch in kleinen Anstalten der Fall ist, den Haspel durch Menschenkraft in Bewegung

etzt, so ist allemal eine Unregelmässigkeit des Zuges die unausbleibliche Folge. Bei Anwendung von Dampfkraft kann man aber die Geschwindigkeit egeln und, wenn die Cocons einmal gut vorbereitet, d. h. entgummirt sind, in vollkommenes Abhaspeln derselben erzielen. Ueberhaupt wird durch das bei Dampfkraft bedingte Arbeiten in grösseren Etablissements ein vollkommeneres Product geliefert als bei Handarbeit; immerhin bleibt das Verfahren noch mangelhaft, weil man mit heissem Wasser arbeiten muss, dem nan eine gleichbleibende und hohe Temperatur zu geben hat, die man früher durch blosses Feuer aufrecht erhielt, wobei man häufig ein ungleichmässiges, rotz guter Cocons ordinaires Product erzielte, das man mit dem Namen *paquetaille* belegte.

Schon 1810 führte Gensoul die Erwärmung des Wassers durch Dampf ein, um eine gleichmässige, genügend hohe Temperatur zu erzielen und schuf damit einen in der Seidencultur Epoche machenden Fortschritt. Seit zwei oder drei Jahren ist nun ein neuer Apparat in den Seidenbaudistricten eingeführt worden, dessen Resultate eben besprochen werden sollen. Er rührt von dem Fabrikanten Limet in Cosne, Département Nièvre, her und das Princip seiner Wirksamkeit beruht auf der abwechselnden oder auch combinirten Anwendung von Wasser und Dampf. Es reducirt sich dabei die Arbeit auf das wechselnde Oeffnen von Hähnen. Der erste Hahn liefert Dampf, um die Cocons damit zu imprägniren und sie zu erweichen, wie hart und gedrückt sie auch sein mögen; ein zweiter lässt die Cocons mit Wasser durchdringen, auf welches der Dampf noch erwärmend einwirkt. Liesse man die Cocons in diesem Zustand, so würden sie auf den Boden des Beckens niedersinken, was ein grosser Uebelstand wäre; es wird deshalb ein dritter Hahn geöffnet, welcher das eingeführte Wasser unter dem Drucke des Dampfes zurücksteigen lässt, die Cocons aufschwellen macht, ihr Gewicht vermindert und sie wieder zum Schwimmen bringt. Diese ganze Vorbereitung nimmt 2 bis 6 Minuten Zeit in Anspruch, je nach der Härte, Art oder dem Abstammungsort der Cocons. Das Abhaspeln erfolgt dann mit einer solchen Leichtigkeit, dass die Arbeiterinnen, obschon sie sonst jeder Neuerung sich gewöhnlich widersetzen, wenn sie einmal dieses Verfahren angewendet haben, nie wieder zum alten zurückkehren wollen. Nicht allein ist die erzielte Seide in Schönheit verbessert und die Ausbeute um 20 Procent vermehrt, sondern es lassen sich auch die in den letzten Jahren in so grossen Mengen erzeugten schlechten Cocons ohne viel Abfall und Arbeit abhaspeln. Ausserdem wirkt der Apparat auf eine beliebig grosse Menge Cocons (die nicht von dessen Dimensionen abhängt) mit der gleichen Sicherheit, als wenn man nur einen einzigen darauf behandelt, was bei einem so theuern Stoff wie Seide um so werthvoller ist. Die Operation characterisirt sich 1. durch die nach allen Seiten hin sich gleichmässig auf alle Cocons erstreckende Einwirkung von Dampf, 2. durch das Kochen oder Degummiren in so mit Dampf gemischtem Wasser, dass alle Stösse oder gegenseitige Reibung der Cocons unter einander vermieden werden, wodurch immer viel Abfall entstehen würde; 3. durch die Anwendung von Dampf, um das Wasser aus den Cocons auszutreiben und sie beim Abhaspeln *obenauf schwimmen* zu machen.

Die erreichten Vortheile sind aber folgende: 1. die besser und vollständiger vorbereiteten Cocons haspeln sich besser ab, es erfolgt weniger Fadenbruch, weniger Abgang und der Arbeiter kann ein Fünftheil mehr leisten; 2. die Seide ist glatter ohne jeden Flaum, der der Schrecken der Fabrikanten glatter Stoffe ist; sie ist besser degummirt, regelmässiger in den Nummern, fester und dichter; 3. der Apparat ist sehr productiv, woraus Ersparniss an Zeit, Dampf und Handarbeit hervorgeht; 4. die verschiedenartigsten Cocons lassen sich mit gleicher Leichtigkeit bearbeiten, es genügt, die Dauer der Operation etwas zu ändern; 5. es wird keine Aenderung an der sonstigen Spinnarbeit oder den Gewohnheiten der Arbeiter nöthig; 6. es wird in Folge der grössern Dichtheit der Seide und des geringern Abgangs eine viel grössere Ausbeute erzielt und nach kurzer Uebung gewöhnen sich die Arbeiter daran, die besser vorgerichteten Cocons auch mit mehr Sorgfalt und Schonung zu behandeln.

Yamamayseide.[1]) Aehnlich wie dies bereits seit einiger Zeit in Oesterreich mit Erfolg geschehen ist, hat man neuerdings auch in Württemberg die Zucht der von uns vielfach erwähnten aus Japan eingeführten neuen Art von Seidenraupe, des Eichenspinners oder Yamamay (*Bombyx cynthia*) aufzunehmen gesucht. K. H. Ulrichs[2]) in Stuttgart, (Böblingerstrasse 34) hat, wie er mittheilt, diesen Versuch 1871 angestellt und derselbe darf als vollkommen gelungen betrachtet werden, wenigstens gegenwärtig, 1872, in zweiter Generation. Hr. Ulrichs erhielt im April 1871 aus dem südlichen Siebenbürgen 150 Stück Eier. Bald zeigten sich jedoch die Nachtheile des Acclimatisationsprocesses, den die importirte Brut durchzumachen hatte; wenigstens scheinen die Mängel der vorjährigen Züchtung auf Rechnung dieses Prozesses gesetzt werden zu müssen, da die diesjährige Züchtung aus in Stuttgart gelegten Eiern auffallend günstigere Verhältnisse an grösserer Lebensfähigkeit, geringerer Sterblichkeit und üppigerm Gedeihen der Thiere aufweist. Aus jenen importirten 150 Eiern gingen kaum 75 Räupchen hervor, aus 108 Eiern dagegen, welche zur diesjährigen Zucht reservirt waren, etwa 80. Ferner starben 1871 verhältnissmässig weit mehr in den ersten zwei Tagen nach dem Ausschlüpfen, als 1872. Endlich wurden 1871 von den übrig gebliebenen fast die Hälfte von Krankheiten hinweggerafft, während die diesjährige Zucht bisher von jeder Krankheit verschont geblieben ist. Die diesjährige Zucht ist eine wirklich vortrefflich gelungene zu nennen. Aber auch die vorjährige war keineswegs eine verfehlte, 7 Weibchen legten befruchtete Eier, jedes durchschnittlich etwas mehr als 200 Stück. Die Brut ergab, soweit sie verkauft wurde, einen Erlös von 42 fl. Der Preis eines Yamamayeies steht nämlich, auch in Oesterreich, dem grossstädtischen Marktpreise eines Hühnereies gleich. Dieser Preis wird sich voraussichtlich auch noch eine ganze Reihe von Jahren hindurch auf dieser Höhe erhalten. Die

---

1) Jahresbericht 1855 p. 288; 1856 p. 295; 1858 p. 445; 1861 p. 518; 1867 p. 565; 1868 p. 618; 1871 p. 720.

2) K. H. Ulrichs, Württemb. Gewerbebl. 1872 p. 302; Deutsche Industriez. *1872 p. 305.*

Nachfrage ist sogar noch im Steigen begriffen, da man die Vortheile dieser Züchtung in immer weiteren Kreisen erkennt. Für eine Reihe von Jahren wird somit ein Verkauf der Eier an neue Züchter ganz erheblich lohnender sein, als der der Cocons an Seidespinnereien. — In Stuttgart wird die Raupe gegenwärtig durch Eier aus der erwähnten vorjährigen Brut schon mehrfach gezüchtet; die Zucht erfordert wenig Zeit, an Kosten für Vorrichtungen gar nichts. Die Raupe frisst ausser Eichenlaub auch noch verschiedenes anderes Laub, namentlich das der gemeinen Buche, der Hainbuche und alle Sorten von Rosenlaub.

T. J. Smith[1]) (in London) liess sich (in England) ein Patent (für A. Müller in Hard, Schweiz) ertheilen für sein Verfahren Wolle mit Seide zu plattiren. Seide wird in Salzsäure gelöst und in diese Lösung die zu überziehende Wolle getaucht, welche nach dieser Behandlung mit besten Anilinfarben aufzunehmen im Stande ist.

Farbstoffe, Färberei und Zeugdruck.

a) *Vegetabilische und animalische Farbstoffe.*

C. Méhu[2]) bespricht die Darstellung von krystallisirtem Indigblau mittelst Phenylsäure. Das Indigblau wird in den Lehrbüchern als ein in Wasser, Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslicher Körper beschrieben. Nach dem Verfasser löst es sich in starkem, siedendem Alkohol auf, ebenso in Methylalkohol. In allen Fällen erhält man beim Abkühlen einige Krystalle des Farbstoffes, die sich unter dem Mikroskope erkennen lassen. Die Phenylsäure löst das Indigblau ebenfalls leicht und die Lösung scheidet beim Abkühlen den grösseren Theil in Form von Krystallen ab; die kalte Lösung des Indigblaues in Phenylsäure ist intensiv purpurblau. Um das Erstarren der Phenylsäure während des Abkühlens zu verhüten, kann man Alkohol zufügen, welcher den grössten Theil des Farbstoffes fällt. Man kann zu dem Zwecke auch Campher ($^1/_{15}$ von der Phenylsäure) anwenden, welcher letztere ebenso flüssig erhält wie die Benzoësäure und die krystallisirte Essigsäure. Durch eine Operation mit 500 Gramm Phenylsäure lassen sich 2 Gramm reines Indigblau darstellen, dessen Krystalle unter dem Mikroskope in seltener Vollkommenheit und mit blossem Auge tief blau und mit einem Kupferschimmer bedeckt erscheinen.

F. A. Sawyer[3]) liess sich (für England) ein Patent auf ein Verfahren der Reduction von Indig ertheilen. Im sogenannten „China-Blau"

1) T. J. Smith, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 489; Polyt. Centralbl. 1872 p. 832.
2) C. Méhu, Journ. de Pharm. et de Chimie. (4) XL p. 412; Chem. Centralbl. 1872 p. 87.
3) F. A. Sawyer, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 594.

Färbeprozess oxydirt sich ein grosser Theil des Indigos und wird bekan unlöslich in Alkalien. Das Reduciren des so veränderten Farbstoffes erschwert durch den Umstand, dass derselbe für das Drucken mit Klebes „mit Gummi oder Stärke“, vermischt ist. Der Patentinhaber verfäh folgender Weise: die zum Theil benutzten Farbflüssigkeiten werden mi zwölffachen Menge Wassers verdünnt, erhitzt, mit Kupfervitriol, doppelte sauren Kali, oder Salzsäure zusammengerührt, und der Ruhe überlassen. kurzer Zeit findet sich der Indigo am Boden angesammelt, man wäsch und neutralisirt die Säure in demselben durch Alkalien.

J. Loewenthal[1]) macht Mittheilung über die Prüfung de digo's. Da den Verfasser alle Indigoprüfungen, welche auf Oxyd der schwefelsauren Indigolösung beruhen, nicht befriedigen, so beschrän sich gegenwärtig auf die Aschenbestimmung des Indigo's und hält dafür, sie sicherere Anhaltspunkte als die Oxydationsbestimmungen giebt. Es ihm Indigosorten mit 29 Procent Aschengehalt vorgekommen, währe gegenwärtig einen sich als vorzüglich erweisenden Indigo verarbeite, de 4,5 Procent Asche liefere.[2])

Zu den Pflanzen, welche Indigo zu liefern vermögen, gehört bekan unter Anderm auch der Färberknöterich (*Polygonum tinctorium*), dessen Blättern in China eine sehr geschätzte Varietät des Indigo herge werden soll. In Schützenberger's Werk über die Farbstoffe[3]) bemerkt, dass in verschiedenen Gegenden Frankreichs zahlreiche Ver angestellt worden seien, um das *Polygonum tinctorium* in Europa zu acc tisiren und zwar durch Aussaat direct aus China angekommener Samenk Der Versuch glückte ganz gut, indessen war der Ertrag bei verschied Boden und gleichen Witterungseinflüssen sehr schwankend und nich friedigend. Die Ausbeute an Indigo betrug:

auf humusartigem Boden	1,65 Procent
in sandigem, stark gedüngtem Boden	1,12 ,,
in guter Gartenerde	0,70 ,,
in sandigem, nicht gedüngtem Boden	0,67 ,,
in festem, thonigem Boden	0,66 ,,

Der Färberknöterich verhält sich also wie die indische Indigopf welche besonders gern an den Ufern der Flüsse und in angeschwem Erdreich wächst. Das Quantum Indigo, welches er jährlich liefert, ist übr wie bei den Indigofera-Arten nicht immer gleich. Im Allgemeinen sch der Ertrag zwischen 1/8 bis 1 Procent, im Durchschnitt 1/2 Procent; hat in Folge dessen die weiteren Versuche aufgegeben. Schwart noch die Beobachtung gemacht, dass der nach den verschiedenen Meth aus dem Polygonum dargestellte Indigo nur eine halb so starke färbende

1) J. Löwenthal, Zeitschrift für analyt. Chemie 1872 p. 45; Chem. tralbl. 1872 p. 392.

2) Vergl. Jahresbericht 1871 p. 753.

3) M. P. Schützenberger, Die Farbstoffe. Bearbeitet von H. Schr *Berlin 1870* Bd. II. p. 519.

esitzt als der indische Indigo. Die Darstellung des Indigo kann wie bei ler Indigopflanze ausgeführt werden, indem man die Pflanze mit 50 bis 55° C. varmem Wasser begiesst und die abgezogene Flüssigkeit mit oder ohne Zusatz on Kalk häufig umrührt, um die Absorption von Sauerstoff zu befördern, oder nan presst einfach den Saft der Pflanze aus, wodurch man ebenfalls den Farbstoff gewinnt, da dieser in Lösung in demselben enthalten ist. — Es liegt un ein Schriftchen von Ign. Dusek vor,[1]) dessen Verfasser zur Cultur les Färberknöterich in Mitteleuropa, speciell in Böhmen, auffordert. Er bemerkt darin, dass im Jahr 1838 Fürst Johann Adolf zu Schwarzenberg Samen des Färberknöterich aus Paris nach Krumau in Böhmen gebracht und durch Ign. Dusek, damaligen Lehrer der Naturwissenschaften und ler Technologie am Krumauer ökonomischen Institut, Versuche mit dieser Pflanze habe anstellen lassen. Diese in grösserm Maassstab ausgeführten und viele Jahre hindurch beharrlich fortgesetzten Versuche hatten Erfolge aufzuweisen, die werth seien, im Interesse der Landwirthschaft und chemischen Technologie veröffentlicht zu werden und den Verfasser, Sohn des Ign. Dusek, zu dem vorliegenden Schriftchen veranlassten. Dasselbe solle eine anerkannt gute Sache der Vergessenheit entreissen und der Ueberzeugung Raum schaffen, dass die unsichere Reifezeit des Knöterich-Samens, welche allgemein als Ursache gilt, warum man im nördlichen Frankreich die Cultur ler genannten Pflanze verhältnissmässig so bald aufgab, nicht das Motiv abgeben sollte, die Cultur des Färberknöterich, der ein tadelloses Farbeproduct liefere, ganz zu unterlassen. Der Färberknöterich, bemerkt Dusek u. A., liefert $^1/_2$ bis 1 Procent schönsten und feinsten Indigo, welcher sich gleich lem bengalischen trefflich für die Blau- und Grünfärberei eignet, weshalb der Färberknöterich schon sehr frühe in China cultivirt worden ist und dort auch jetzt noch eifrig gebaut wird, seit 1835 auch in Frankreich, wohin er von Delille eingeführt worden ist. Aber auch die Anbauversuche in Böhmen, speciell der unter dem 49. Grad nördlicher Breite in einer Höhe von nahezu 2000′ über der Meeresfläche, am südöstlichen Abhang des Böhmerwaldes bewerkstelligte Anbau lieferte den Beweis, dass die Cultur des Färberknöterich in Böhmen nicht nur sicher ist, sondern auch bei einiger Umsicht lohnend werden müsste. Die eigentliche Heimath dieser Pflanze ist China und Japan, wo sie in grossartigem Maassstab cultivirt werden soll. In Europa ist diese Pflanze einjährig und, in Böhmen angebaut, benöthigt sie zu ihrer vollkommenen Entwickelung 6 volle Monate; sie lässt sich übrigens mit Leichtigkeit durch Samen, durch Stecklinge, durch Wurzelsprossen und Knospen fortpflanzen und leidet durch Kälte erst bei — $2^1/_2$° C. Sie blüht mehrere Monate hindurch (bei uns etwa vom Juli an) und bietet den Bienen reichliche Nahrung. Der Samen enthält bis 29 Procent fettes Oel, weshalb ihm von finkenartigen Vögeln und auch von Waldmäusen arg nachgestellt wird. Der

1) Anleitung zur Cultur des Färberknöterichs in Mitteleuropa und zur hierländischen Indigobereitung. Von Ign. Dusek, fürstl. Schwarzenberg'schem Wirthschafts-Assistenten. Prag, 1872. Theod. Mourek. (Durch Deutsche Industriez. 1872 p. 142).

Farbstoff findet sich in farblosem Zustand in den Blättern und löst sich bei achttägiger Gährung der Blätter mit gelbgrün opalisirender Farbe im Wasser leicht auf. Der Färberknöterich bedarf zu seinem Fortkommen eines feuchten, gedüngten Bodens, der aber nicht tiefgründig zu sein braucht, und eignet sich deshalb vorzüglich für Niederungen und feuchte Felder. Die Pflanze gedeiht im Schatten der Bäume ebenso gut wie im freien Grund, kann deshalb auch in Obstgärten oder Maulbeerpflanzungen als vortreffliche Nebennutzung angebaut werden. Aus der frisch abgemähten Pflanze wird durch Gährung der Indigo ausgelaugt und an der Luft niedergeschlagen.

Die Methode Dusek's verfolgt folgendes System der Gährung: Die Indigogewinnung aus dem Färberknöterich ist eine der schwierigsten Arbeiten, weil in dieser Pflanze der Indigoleim vorherrscht und die Oxydirung des Indigotin an der Luft verhindert. Daher ist es von grosser Wichtigkeit, bei Auflösung des Indigostoffes im Wasser die Auflösung des Indigoleimes zu vermindern. Dies wird am besten gelingen, wenn man die abgemähte Pflanze bei anfangender Blüthe in einer Kufe mit reinem Wasser von 19° C. bis zum Bedecken des Krautes übergiesst und einschwert, ohne die Pflanzen viel zu zerreissen, weil sich sonst das Blattgrün mit dem Wasser mischt und dasselbe verunreinigt. Dieses Gefäss muss in einem Lokal stehen, in dem man beständig die Wärme von 19° C. halten kann; denn die gleichmässige Temperatur muss ebenso wie bei Führung der Färberküpe beobachtet werden. Schon am dritten Tag fängt die Gährung an und zeigt sich durch Aufsteigen von Luftblasen, die sich nach und nach blau zu färben anfangen und immer zahlreicher werden, bis sich am fünften Tag ein blaues Häutchen mit Kupferglanz an der Oberfläche zeigt und stets intensiver wird. Dann lässt man unten ein Glas zur Probe ab, was am fünften, sechsten und siebenten Tag wiederholt wird. Wenn die abgelassene Flüssigkeit intensiv grüngelb opalisirend und schon durchsichtig ist, ist die Zeit zum Ablassen der Flüssigkeit. Denn später wird dieselbe trübe und enthält schon zu viel von Indigoleim, der die Niederschlagung des Indigotin schwierig macht. Am achten Tage nimmt die Masse schon einen üblen Geruch an und geht in die faule Gährung über, aus der man nur wenig und schlechten Indigo gewinnen kann. Wer den Geruch einer guten Färberküpe kennt, wird auch hier die Reife der Gährung des Färberknöterich nach dem Geruch erkennen. Die durch einen Seiher abgelassene Flüssigkeit wird am besten in ein zweites Local geführt, weil die faule Gährung im ersten Local für Menschen ungesund ist, und in seichte, aber weite Kufen eingelassen. Hier wird sie sogleich mit $^1/_4$ Theil der Menge der Flüssigkeit klarem Kalkwasser vermischt und zwei Stunden lang geschlagen, gerührt und überschöpft. Hat sich dadurch die Flüssigkeit getrübt und eine blaue Färbung angenommen, so wird sie in eine schmale, aber hohe, mit mehreren übereinanderliegenden Abzapflöchern versehene Kufe gegeben, wo sie sich 12 bis 24 Stunden absetzen kann. Nach dieser Zeit wird die braune Flüssigkeit von dem Satze ruhig abgelassen, der Bodensatz in ein kleineres Gefäss gebracht und mit etwas Salzsäure angesäuert, um den Kalk zu entfernen. Nach 12 bis 24 Stunden wird der Bodensatz, weil er *schwerer* geworden ist, mit tief blauer Färbung sich abgesetzt haben, und

ach Ablassen der obern Flüssigkeit in leinene Beutel gefüllt, um die letzte 'lüssigkeit abzufiltriren. Ist der Indigo auf diese Weise grossentheils von lem Wasser befreit, so wird er in demselben Beutel abgepresst, in Formen ;ebracht und in einer Temperatur von 50° C. getrocknet; will man ihn vorher lichter machen, so kann stärker gepresst werden. Trocken zerbrochen und nit dem Fingernagel geritzt, zeigt er den dem echten Indigo eigenthümlichen Kupferglanz. — Dieses Verfahren, obgleich sehr einfach und von Jedem, der es einmal gesehen hat, leicht ausführbar, hat doch seine besonderen Handgriffe, ohne welche das Gelingen unmöglich ist; es liegt auch gerade in diesen Handgriffen und Beihilfsmitteln die vom Dusek erfundene Methode. Der auf diese Art dargestellte Indigo ist in der Färberei practisch erprobt und als zur Färbung des blauen Monturtuches vorzüglich geeignet befunden worden. Seine Brauchbarkeit in der Färberei haben Eduard und Gustav Schwarz in Mühlhausen nachgewiesen. Man kann den Indigo aus der Gährungsflüssigkeit auch erhalten, wenn man die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, worauf nach kurzer Zeit sich grüne Flocken zeigen, die sich ils Indigo zu Boden setzen; aber diese Methode liefert einen schlechten, mit ehr viel Indigoleim vermischten Indigo, der oft mit reinem Wasser gewaschen 'erden muss, um von der Säure befreit zu werden. Gegenüber der Zusammen-:tzung des ostindischen Indigo aus Indigbraun, Indigroth und Indigblau nebst ıdigleim und erdigen Substanzen (Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Kalk nd Magnesia) ist der Indigleim im Polygonum-Indigo so vorwiegend, dass · den grössten Theil des Indigo ausmacht; deshalb geht eine Flüssigkeit, orin dieser Indigo niedergeschlagen wird, so schwer durch das Filter, setzt ch auch schwer und vermehrt so die Schwierigkeit, mit dem Polygonum in rossen Massen zu arbeiten. Mit hinreichender Sicherheit lässt sich annehmen, ıss in der grünen Pflanze in unserm Klima 1/4 bis 1 Procent Indigo vornden ist. Chevreul hat in Frankreich 2 Procent nachgewiesen. Der ıdigo lässt sich auch aus trockenen, an der Luft blau gewordenen Blättern ewinnen.

Die im vorigen Jahresberichte[1]) bereits besprochenen Beiträge zur Kenntniss des Cochenillefarbstoffes von C. Liebermann u. V. A. van Dorp[2]) sind nun *in extenso* erschienen.

Cochenillenfarbstoff. Die öfters beobachtete Erscheinung, ass die mit Cochenille gefärbten Stoffe schwarze Flecke haben, schrieb man isher der Gegenwart des Eisens zu. Nach einer Mittheilung von Guignet[3]) ıt dagegen diese Färbung durch die Bildung von carminsaurem Kalk bedingt, er ein in Wasser unlösliches schwarzes Pulver darstellt. Das Salz ist in Essigsäure ohne Zersetzung mit rother Farbe löslich und bleibt beim Einampfen der Lösung als schwarzer Rückstand.

1) Jahresbericht 1871 p. 754.

2) C. Liebermann und W. A. van Dorp, Ann. der Chemie und Pharm. CLXIII p. 95 (vergl. auch Chemic. News 1872 Nr. 656 p. 299; Bullet. de la soc. chim. 1872 Oct. — Dec. p. 376; Monit. scientif. 1872 Nr. 369 p. 724).

3) Guignet, Deutsche chem. Gesellschaft 1872 p. 348.

teristische Farbenreactionen. Eisenchloridlösung färbt die wäss: dunkel kirschroth und unterchlorigsaure Alkalien dunkel gras letztere Färbung geht aber sehr schnell in's Bräunliche über. bungen sind ausserordentlich intensiv und weisen noch die klein: nach. Auch Bromwasser ist ein empfindliches Reagens auf ein lösung. Die Flüssigkeit wird sofort braunroth, und nach ein Bromzusatz scheiden sich braunschwarze, harzig zusammenbacke aus. Bleizuckerlösung fällt eine Sappaninlösung gelblich weiss. schlag färbt und zersetzt sich, von der Flüssigkeit getrennt, bein Eine ammoniakalische Silberlösung und eine Fehling'sche K werden beim Erwärmen reducirt. Das Sappanin hat einen unb schwach adstringirenden Geschmack. Auf Platin erhitzt wird Folge des Verlustes an Krystallwasser matt, schmilzt dann, unc mit leuchtender Flamme ohne kohligen Rückstand. Die Formel is $+ 2 H_2O$. Von Salpetersäure wird es stürmisch zersetzt und dab säure gebildet; gegen nascirenden Wasserstoff verhält es sich different. Von Acetylchlorid dagegen wird es lebhaft angegri *Acetyl-Sappanin*, welches farblose, kleine, glasglänzende in W lösliche Prismen bildet, umgewandelt. Die Analyse ergab Zahl mit der Zusammensetzung $C_{12}H_6(C_2H_3O)_4O_4$ übereinstimmen, un würde dem Sappanin selbst die Formel $C_{12}H_6(OH)_4$ zukommen. stehung von Styphninsäure aus dem Sappanin scheint dafür zu dass letzteres ein Abkömmling des Resorcins ist: $2 (C_6H_6O_2)—H_2=$ und es ist möglich, dass es sich zu demselben so verhält, wie d zum Benzol: Diphenyl $(C_6H_5)_2$, Sappanin $[C_6H_3(OH)_2]_2$.

$_{28}H_{34}O_{17}$. Die Ammoniakverbindung ist blau, im Wasser löslich und durch lkohol oder durch Salze aus der Lösung fällbar. Sie fällt Baumwolle ohne eizmittel und ihrer Zusammensetzung entspricht die Formel $C_{38}H_{33}O_{17}$, NH_4.

J. Koch[1]) (in Zürich) ist mit seiner Untersuchung des Farbstoffes es Fisetholzes (*Rhus cotinus*) beschäftigt. Er gelangte durch die Ana-se eines sorgfältig von rothem Farbstoff gereinigten Präparates zu der ormel $C_{15}H_{10}O_6$.

C. Liebermann[2]) giebt Notizen über Coerulignon. Diese schön rystallisirende blaue Substanz wurde als Nebenprodukt bei der fabrik-ässigen Reinigung des rohen Holzessigs erhalten und zuerst in der Fabrik on Lettenmeyer in Königsbronn beobachtet. Diese Verbindung, für elche die prachtvoll kornblumblaue Farbe, mit der sie sich in concentrirter chwefelsäure löst, ein gutes Kennzeichen abgiebt, beansprucht deshalb ein rösseres Interesse, weil sie in chemischer Hinsicht gewissen Pflanzenfarb-offen nahe steht, und man daher in ihr ein bisher übersehenes, weniger eitgehendes Zersetzungsprodukt des Holzes oder eines seiner Bestand-ieile vor sich zu haben hoffen darf. Wegen seiner Unlöslichkeit in den blichen Lösungsmitteln und seiner Nichtflüchtigkeit kann das blaue Produkt s solches in dem einmal destillirten Holzessig nicht vorhanden sein. Es ildet sich vielmehr erst bei Zusatz des zur Reinigung des Holzessigs ver-endeten Kaliumbichromates durch Oxydation eines im Holzessig enthal-nen leicht löslichen farblosen und mit Essigsäuredämpfen etwas flüchtigen örpers. Dieser kann auch aus dem Cörulignon durch Reduction mit Zinn ad verdünnter Salzsäure, oder besser in einer complexeren Reaction erhalten erden, indem man Cörulignon mit Kalilauge erwärmt und mit Salzsäure aus-llt. Die entstehende farblose Verbindung krystallisirt aus Alkohol in mess-aren Tafeln, ist unzersetzt flüchtig und erstarrt nach dem Destilliren zu ngen Krystallen. Mit Eisenchlorid, das sie sofort zu Chlorür reducirt, wie mit einer grossen Reihe von Oxydationsmitteln giebt sie wieder örulignon. — Verf. berichtet hierauf über einige weitere Verbindungen eser Substanz und ihre gegenseitigen Beziehungen. Alle diese Substanzen nd N-frei, und nur aus C, H und O zusammengesetzt. Die oben beschrie-ene farblose Substanz ist ein zur Gruppe der Hydrochinone gehöriger örper von der Formel $C_{15}H_{16}O_6$, dessen „grünes Hydrochinon" das Cöru-gnon dargestellt; doch soll die aus den Analysen berechnete Formel durch eitere schon in Untersuchung befindliche Abkömmlinge festgestellt werden. er Holzessig, welcher das Cörulignon und zwar in nicht unbedeutender enge liefert, war aus Buchen- oder Birkenholz dargestellt. Verf. hat sich n der Anwesenheit des Hydrocörulignons in allen bisher von ihm unter-ichten Holzessigen verschiedenen Ursprungs überzeugt. Weitere Unter-ichungen dieser und der durch Kaliumchromat aus Holzessig fällbaren Pro-ikte werden vorbehalten.

---

1) J. Koch, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 285.

2) C. Liebermann, Naturforscher-Versammlung zu Leipzig 1872; Chem. ection durch Chem. Centralbl. 1872 p. 714.

F. Crace-Calvert[1]) hat eine eingehende (der Uebersetzung ins Deutsc wohl werthe) Abhandlung über die vegetabilischen und animalisch Farbstoffe veröffentlicht, die selbstverständlich zu einem Auszuge si nicht eignet.

β) Theerfarbstoffe.

Der Bericht über die aus Theerbestandtheilen erzielten Farben ze fällt in folgende vier Abschnitte:

1) Benzol- und Anilinfarben;
2) Phenol- und Kresolfarben;
3) Naphtalinfarben;
4) Anthracenfarben.

1) *Benzol- und Anilinfarben.* Unter den in den letzten Jahren auf tauchten Anilinfarben nimmt das von Perkin im Jahre 1868 [2]) zuerst d gestellte Safranin (Anilinrosa, *aniline-pink*) einen hohen Rang e Dieser neue Farbstoff wurde von A. W. Hofmann und A. Geyger näher untersucht [3]). Das Safranin kommt im Handel entweder in fester Fo oder als Pâte vor. In fester Form bildet es ein gelbrothes Pulver, in welch die Untersuchung neben reichlichen Mengen von kohlensaurem Kalk u Kochsalz das Chlorhydrat einer färbenden Base zu erkennen giebt. Aus d rohen Safranin lässt sich mit Leichtigkeit der eigentliche Farbstoff absch den. Man braucht nur das Handelsprodukt mit siedendem Wasser zu schöpfen; beim Erkalten des Filtrats scheidet sich eine undeutlich krysta nische Substanz ab, welche nach mehrfachem Umkrystallisiren aus kochend Wasser beim Verbrennen keinen feuerbeständigen Rückstand mehr hint lässt. Bei diesen Operationen erleidet aber das Salz zusehends Veränderun mit jeder Krystallisation wird es löslicher und minder krystallinisch. Di Veränderungen werden durch das Austreten von Salzsäure aus dem Salze b dingt. In der That zeigten die in successiven Krystallisationen erhalten Produkte einen sich stetig verringernden Chlorgehalt; so enthielt das Pr dukt der dritten 8,48 Proc., das der vierten Krystallisation nur 7,46 Pr Chlor. Auch entstand auf Zusatz von Salzsäure zu den Mutterlaugen alsba wieder eine krystallinische Fällung. Diese Unbeständigkeit des Chlorhydra und der Safranin-Salze im Allgemeinen hat der Untersuchung dieser Körp grosse Schwierigkeiten in den Weg gelegt. Beim Erkalten der mit Sa säure versetzten Lösung scheidet sich das Chlorhydrat in fein Krystallen von röthlicher Farbe ab; eine nicht unerhebliche Menge al

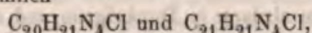
1) F. Crace-Calvert, Chemic. News 1872 Nr. 658 p. 7; 659 p. 1 660 p. 30; 651 p. 41; 662 p. 54; 663 p. 65; 665 p. 89; 666 p. 114; 669 140; 670 p. 150; 671 p. 166 (ein Theil von Crace-Calvert's Arbeit ist au zu finden im Monit. scientif. 1872 Nr. 361 p. 22; 363 p. 241; 365 p. 385).

2) Jahresbericht 1869 p. 572.

3) A. W. Hofmann u. A. Geyger, Berichte der deutschen chem. Gese schaft 1872 p. 526; Dingl. Journ. CCV p. 450; Polyt. Centralbl. 1872 p. 87 Chem. Centralbl. 1872 p. 597; Deutsche Industriezeit. 1872 p. 275.

4) Auf der am 14. Juli 1872 eröffneten Pfälzischen Industrieausstellung Kaiserslautern stellte die Anilin- u. Sodafabrik Ludwigshafen a. Rh. präch *krystallisirtes* Safranin aus. W.

bleibt in der Flüssigkeit gelöst. Wie in reinem Wasser löst sich das Salz auch in Alkohol, in der Wärme viel reichlicher als in der Kälte; in Aether ist es unlöslich, ebenso in concentrirten Salzlösungen. Die Alkohollösung hat wie die wässerige eine intensiv rothgelbe Farbe; sie zeigt eine eigenthümliche Fluorescenz, welche einigermaassen an die des Magdalaroth erinnert. Auf Zusatz von Aether wird die alkoholische Lösung gefällt. Die Analyse des bei 100 ° getrockneten Salzes führte zu Zahlen, aus denen sich zwei Formeln berechnen, nämlich



$$C_{20}H_{21}N_4Cl \text{ und } C_{21}H_{21}N_4Cl,$$

deren berechnete Werthe nahezu gleich gut mit den gefundenen Mittelzahlen übereinstimmen, wie aus folgender Zusammenstellung erhellt:

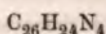
	Berechnet		Berechnet	Mittel der Versuche
C_{20}	68,09 Proc.	C_{21}	69,14 Proc.	68,52 Proc.
H_{21}	5,96 „	H_{21}	5,76 „	6,15 „
N_4	15,88 „	N_4	15,36 „	15,17 „
Cl	10,07 „	Cl	9,74 „	9,98 „
	100,00 Proc.		100,00 Proc.	99,82 Proc.

Die Werthe der zweiten Formel fügen sich offenbar den Versuchszahlen besser an, zumal die niedrigen Stickstoffzahlen, während doch die volumetrische Methode stets einen Ueberschuss ergiebt, welche die Wahl der zweiten Formel geboten haben würden, selbst wenn spätere Versuche über die Darstellung nicht weitere Anhaltepunkte für dieselbe geliefert hätten.

Hofmann und Geyger versuchten zunächst, im Hinblick auf die Eigenschaften der aromatischen Farbammoniake im Allgemeinen, die Base durch Alkalien aus dem Chlorhydrat zu fällen. Allein Ammoniak bringt unter keinerlei Bedingungen einen Niederschlag hervor; Natronlauge bewirkt nur in concentrirtester Lösung eine Fällung, welche sich auf Zusatz von Wasser alsbald wieder auflöst; diese Fällung ist offenbar nichts anderes, als durch entstandenes Kochsalz oder concentrirte Natronlauge unlöslich gewordenes Chlorhydrat. Das freie Safranin ist in Wasser löslich und es blieb daher nichts anderes übrig, als die Base durch Behandlung des Chlorhydrat mit Silberoxyd in Freiheit zu setzen. Man erhält auf diese Weise eine tief gelbroth gefärbte Flüssigkeit, welche beim Eindampfen und Abkühlen rothbraune, im feuchten Zustand von denen des Chlorhydrat kaum zu unterscheidende Krystalle liefert. Bei 100 ° getrocknet, nimmt die freie Base einen schwachen, in's Grüne spielenden Metallglanz an. Das freie Safranin löst sich leicht in Wasser und Alkohol; es ist unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung liefert auf Zusatz von Salzsäure alsbald wieder das krystallisirte Chlorhydrat. Hofmann und Geyger sind nicht im Stand gewesen, das freie Safranin im Zustand vollendeter Reinheit zu gewinnen; die Lösung hält immer etwas Chlorsilber zurück, welches sich mit dem krystallisirenden Produkt ausscheidet. Man erkennt diese fremde Beimischung beim Verbrennen der Base, wobei eine kleine Menge feuerbeständigen Rückstandes hinterbleibt. Wird das Chlorhydrat aus der freien Base zurückgebildet, so ist dem sich ausscheidenden Salze so viel Chlorsilber beigemischt, dass sich bei der Analyse ein etwas vermehrter Chlorgehalt herausstellt. Für die Dar-

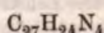
Die Versuche uber Darstellung des Safranin lieferten nur sparli
Ueber die fabrikmassige Gewinnung des Safranins liegen bis je
Angaben vor. Nach einer von Mén veröffentlichten Vorsch
das Safranin durch successive Behandlung von Anilin mit sa
und Arsensäure. [1]) Nach Girard eignen sich zur Darstellun
vorzugsweise die hochsiedenden Aniline. Nach einiger Uebun
mann & Geyger das Safranin mit allen Eigenschaften des i
kommenden nach diesem Verfahren erhalten. Die Ausbeute
eine sehr geringe gewesen, indem stets grosse Mengen unerquic
produkte entstanden. Am Befriedigendsten waren noch die Er
als Oxydationsmittel Chromsäure angewendet wurde. Wenn nun
Versuche bis jetzt eine zweckmässige Darstellungsmethode
haben, so scheinen sie doch über die eigentliche Quelle des
schluss zu liefern. Aus reinem Anilin liess sich bei Anwend
angedeuteten Methode Safranin nicht erhalten, ebenso weni
Toluidin. Auch eine Mischung von reinem Anilin und sta
lieferte kein Safranin, wohl aber wurde dasselbe jedesmal e
reines flüssiges Toluidin vom Siedepunkte 198° verwendet wird
erscheint demnach unzweifelhaft als Toluidinderivat, und die For
zu welcher die Analyse geführt hat, steht, was zumal die Za
stoffatome in dem Safraninmoleküle anlangt, mit der Bildung
in erwünschtem Einklange. Ein Blick auf diese Formel mit
stoffatomen erinnert lebhaft an die Zusammensetzung, welche
von ihm entdeckten Mauvein zuschreibt.

Thatsache ist, dass Safranin beim Kochen mit Anilin einen violetten Farbstoff liefert, und dass Safranin und Mauvein unter dem Einflusse concentrirter Säuren nahezu dieselben Farbenreactionen zeigen. Ferner soll sich nach einer von Perkin[1]) schon vor mehreren Jahren veröffentlichten Notiz Safranin als Nebenprodukt bei der Darstellung von Mauvein erzeugen. Annäherungen, wie sie sich in den angeführten Formeln darstellen, dürfen indessen nur mit grosser Vorsicht aufgenommen werden. Bis jetzt ist der aus dem Safranin entstehende violette Farbstoff nicht näher charakterisirt worden. Auch auf die gleichen Farbenreactionen, welche beide Basen mit Säuren zeigen, dürfte nicht allzu viel Gewicht gelegt werden, da auch die methylirten Rosaniline bei der Behandlung mit Säuren zunächst blau und dann grün werden. Ferner ist es zweifelhaft, ob die von Perkin bei der Mauveinbereitung als Nebenprodukt erhaltene Base wirklich dasselbe Safranin ist, welches Hofmann & Geyger untersucht haben, insofern ihn die Analyse zu einem wesentlich anderen Ausdruck, nämlich zu der Formel $C_{18}H_{18}N_4$, geführt hat. Endlich dürfte auch die Mauveinformel noch keineswegs über allen Zweifel festgestellt sein; wenigstens scheint Perkin in neuester Zeit der Formel



$$C_{26}H_{24}N_4$$

vor der früher von ihm veröffentlichten



$$C_{27}H_{24}N_4$$

den Vorzug zu geben.

C. Mène[2]) giebt einige Notizen über die Darstellung des Safranin's.

Seit einiger Zeit kommt eine schöne rothe Anilinfarbe unter dem Namen „Rosa" im Handel vor, die durch verschiedene empfehlende Eigenschaften sich Eingang verschafft hat oder noch verschaffen wird, welche aber auch, wie Bronner[3]) (in Calw) bemerkt, verdient, dass eine ihrer minder empfehlenswerthen Seiten aufgedeckt wird. Dieselbe ist tiefcarmoisinroth, von angenehmen und ziemlich lebhaftem Ton, sehr ausgiebig, mager anzufühlen, stark abfärbend; ihr Preis beträgt $1^1/_7$ Thlr. pro Pfd. Da die Farbe noch neu ist, so dürfte eine kurze chemische Charakteristik derselben nicht überflüssig sein.

a) *Verhalten gegen Säuren.* 1) Von reiner concentrirter Salzsäure wird der Farbkörper mit tiefgelber Farbe leicht gelöst. Die Lösung giebt beim Verdünnen mit viel Wasser, sowie beim annähernden Neutralisiren mit Ammoniak eine tief carminrothe Lösung; beim Uebersättigen mit dem Alkali entfärbt sie sich, indem ein fast ganz weisser flockiger Körper, im Ansehen dem Thonerdehydrat ähnlich, ausgeschieden wird, der aus arsensaurem Kalk nebst etwas phosphorsaurem Kalk besteht. 2) Concentrirte Schwefelsäure wandelt die rothe Farbe ebenfalls in ein tiefes Gelb um, aber es entsteht nur

---

1) Jahresbericht 1869 p. 572.

2) C. Mène, Revue hebdomadaire de chimie 1872 Février 29; Chemic. News 1872 Nr. 649 p. 215.

3) Bronner, Württemberg. Gewerbebl. 1872 p. 294; Dingl. Journ. CCV p. 172; Hess. Gewerbebl. 1872 p. 238; Deutsche Industriezeit. 1872 p. 294.

eine theilweise Lösung, denn es hinterbleibt ein krystallinischer farbloser Rückstand von schwefelsaurem Kalk. 3) Reine Salpetersäure (von 1,28 spec. Gewicht) löst den Farbkörper leicht zu orangegelber Flüssigkeit, die beim Erhitzen dunkelroth und undurchsichtig wird; bei Zusatz von Wasser entsteht nun eine carminrothe Lösung. Diese giebt bei Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd keine Trübung. Bei längerer Einwirkung der Salpetersäure in der Wärme entweichen Dämpfe von Untersalpetersäure und die rothe Farbe verschwindet. Auf Zusatz von Schwefelsäure zu der nur noch gelb gefärbten Lösung scheidet sich Gyps ab, wie bei 2. Wird die Ausscheidung desselben durch Vermischen der Lösung mit ihrem mehrfachen Volumen starken Alkohols vervollständigt und nach mehrstündigem Stehen die Flüssigkeit abfiltrirt, so entsteht bei Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu derselben und Neutralisation mit Ammoniak ein rothbrauner Niederschlag von arsensaurem Silberoxyd. 4) Essigsäure sowohl als Milchsäure lösen den Farbkörper beim Erwärmen zu carminrothen Flüssigkeiten auf.

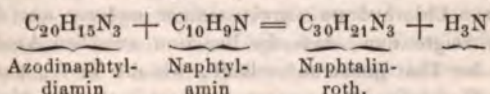
b) *Verhalten gegen Alkalien.* Kalilauge zerstört die rothe Farbe in kurzer Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur, beim Erwärmen sogleich. Ebenso verhält sich Kalkmilch.

c) *Verhalten beim Erhitzen.* In höherer Temperatur wird die rothe Farbe zerstört, sie geht in Schwarz über und es macht sich ein deutlicher Knoblauchgeruch bemerkbar. Wird das Erhitzen in einer Probirröhre und mit wenig Substanz vorgenommen, so tritt ein weisses krystallinisches Sublimat von arseniger Säure auf. Nimmt man das Erhitzen in einem sehr engen Probirröhrchen und mit verhältnismässig viel Substanz vor, so entsteht nur wenig des weissen Sublimats, dagegen desto mehr eines dunkelgrauen glänzenden Metallspiegels von Arsen. Beim Einäschern des Farbkörpers in einem offenen Porcellantiegel hinterbleibt endlich ein grauweisser Rückstand. Wird ein Theil desselben mit Kobaltnitrat befeuchtet und dann stark geglüht, so entsteht keine Blaufärbung; es ist also keine Thonerde vorhanden. Löst man einen Theil der Asche in Salzsäure und behandelt die Lösung mit Schwefelwasserstoffgas, so entsteht nach längerer Zeit ein starker, hell citrongelber Niederschlag von Schwefelarsen. Wird ein Theil der Asche in Salpetersäure gelöst, mit molybdänsaurem Ammoniak vermischt und erhitzt, so färbt sich die wasserhelle Lösung schwach gelb und es setzt sich eine kleine Menge eines gelben sandigen Niederschlages ab, der die Gegenwart von Phosphorsäure in der Asche beweist. Da aber die Menge des Niederschlages nur gering ist, so scheint die Phosphorsäure oder vielmehr der phosphorsaure Kalk nur zufällig vorhanden zu sein. Im Apparat von Marsh erhält man mit der Farbe oder ihren sauren Lösungen leicht reichliche Arsenspiegel.

Das ganze bisher beschriebene Verhalten des Farbkörpers beweist die Anwesenheit von Anilinroth, von Kalk und einem Oxyd des Arsen. Ob das Arsen als arsenige Säure oder als Arsensäure vorhanden sei, war zwar im Hinblick auf die gewöhnliche Fabrikationsweise des Fuchsin (bei welcher arsensaurer Kalk ein Nebenprodukt bildet, das dem Fabrikanten sehr lästig ist) nicht zweifelhaft, aber es wurde durch die angegebenen Reactionen doch *nicht entschieden*. Behandelt man aber den Farbkörper mit concentrirter

Schwefelsäure in der Wärme, vermischt die breiige Masse nach dem Erkalten mit Alkohol und filtrirt, so giebt die Lösung bei Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd und Neutralisation mit Ammoniak den schon oben unter a) 3 erwähnten braunen Niederschlag. Hierdurch ist bewiesen, das dass Arsen als Arsensäure in dem Farbkörper enthalten ist. Ob das Fuchsin als salzsaures oder als arsensaures Rosanilin vorhanden sei, konnte keinem Zweifel unterliegen, weil die Lösung des Farbkörpers in Salpetersäure durch salpetersaures Silberoxyd nicht getrübt wurde. Es besteht also der Farbkörper wesentlich aus Fuchsin und zwar arsensaurem Rosanilin, gebunden an arsensauren Kalk. Am Licht hält diese Farbe nicht. Auf Kalk ist sie nach dem Obigen (b) ebenfalls nicht zu gebrauchen. Dagegen ist sie in der Steindruckerei für ephemere Produkte (Plakate und Aehnliches) sehr anwendbar und sie wird sich wohl auch zum Coloriren von Holzwaaren (Kinderspielsachen etc.) Eingang verschaffen. Da nun der Farbkörper, wie unter a) 4. erwähnt wurde, auch in organischen Säuren, wie Milchsäure, löslich ist, so ist er es auch im Magensaft und ist somit in hohem Grad giftig. Es ist daher den Consumenten dieses neuen Fabrikats die grösste Vorsicht bei Anwendung desselben, besonders beim Feinreiben, zu empfehlen.

A. W. Hofmann u. A. Geyger[1]) machen Mittheilung über einige von den aromatischen Azodiaminen abstammende Farbstoffe, namentlich über Azodiphenylblau. A. W. Hofmann hat vor etwa drei Jahren Versuche über die Zusammensetzung des unter dem Namen Magdalaroth im Handel vorkommenden Naphtalinfarbstoffes mitgetheilt[2]). Diese Versuche haben gezeigt, dass der Farbstoff 3 Mol. Naphtylamin entspricht, von denen sich 3 Wasserstoffmoleküle getrennt haben, und dass er durch die Einwirkung des Naphtylamins auf das Azodinaphtyldiamin, unter Abspaltung von 1 Mol. Ammoniak, gebildet wird.



Der Gedanke lag nahe, diese Reaction in anderen Reihen und in anderen Combinationen zu studiren. Bei vorläufigen Versuchen zeigte es sich in der That, dass Anilin sowohl als Toluidin unter Bildung ganz ähnlicher rother Farbstoffe auf das Azodinaphtyldiamin einwirkt, und es warf sich schliesslich die Frage auf, ob nicht auch der von Martius und Griess in ihrer Abhandlung über das Amidodiphenylimid erwähnte, durch Behandlung von Azodiphenyldiamin mit Anilinsalzen entstehende, aber nicht weiter untersuchte blaue Körper in diese Gruppe von Farbstoffen gehören möge.

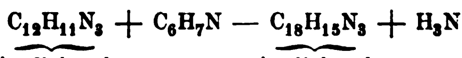
Die Verff. haben diese Versuche angestellt. Zur Darstellung des aus dem Azodiphenyldiamin entstehenden blauen Farbstoffes, welchen die Verff.

---

1) A. W. Hofmann u. A. Geyger, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 472; Polyt. Centralbl. 1872 p. 828; Chem. Centralbl. 1872 p. 453; Bullet. de la soc. chim. 1872 XVIII Nr. 5 et 6 p. 279; Chemic. News 1872 Nr. 657 p. 311.

2) Jahresbericht 1869 p. 590.

versetzt. Nachdem der Alkohol zur Hälfte abdestillirt war, ; Erkalten ein dunkelblaues, schwach krystallinisches Salz aus Wasser unlöslich, löst sich dagegen in Alkohol, besonders ziemlich leicht auf. Die Lösung besitzt eine tief violettbl färbt Wolle und Seide, kann aber, was Glanz und Schönheit : Tinten der substituirten Rosaniline nicht verglichen werden. das salzsaure Salz vollkommen unlöslich. Auf Zusatz von der concentrirten alkoholischen Lösung des Salzes scheidet s ein dunkelbraunes Pulver aus, welches in Wasser unlöslich i Alkohol und Aether mit rothbrauner Farbe löst. Auf Zusat färbt sich die alkoholische Lösung rein blau, während die ät unter Abscheidung des blauen salzsauren Salzes völlig fa: Gegenwart von Alkohol und freier Salzsäure mit granulirtem entfärbt sich die Lösung des Salzes, wird aber an der Lu Die Darstellung einer Leukobase im reinen Zustande gelang nicht; sie wurde auch mit Ammoniumsulfid vergeblich versuc des beschriebenen Chlorhydrats, sowie einiger anderer aus gestellter Salze zeigte nun, dass die Reaction zwischen Az und Anilin in der That genau so verläuft, wie die Verf., a Versuch in der Naphtalinreihe gestützt, erwartet hatten. 1 M diamin und 1 Mol. Anilin treten unter Abspaltung eines Am zu dem blauen Körper zusammen.


$$C_{12}H_{11}N_3 + C_6H_7N - C_{18}H_{15}N_3 + H_3N$$

such zu entscheiden; ihre Untersuchungen haben aber für den Augenblick eine andere Richtung genommen, so dass die Frage eine offene bleiben muss. Lässt man statt salzsauren Anilins das Chlorhydrat des Toluidins und Naphtylamins auf das Azodiphenyldiamin einwirken, so entstehen blaue Farbstoffe von ganz ähnlichen Eigenschaften, wie die des Azodiphenylblaues. Höchst wahrscheinlich enthalten diese Verbindungen beziehungsweise $C_{19}H_{17}N_3$ und $C_{22}H_{17}N_3$; diese Formeln sind indessen erst noch durch die Analyse festzustellen.

Girard und de Laire[1]) machen Mittheilung über die Darstellung von Anilinfarben. Die Darstellung von Anilinroth erfolgt bekanntlich in der Regel durch Einwirkung von Arsensäure auf Anilinöl; zur Gewinnung von 100 Kilogr. Rosanilin, das zur Umwandlung in Blau oder Violett geeignet ist, sind nicht weniger als 400 Kilogr. Arsensäure nothwendig. Einzelne Fabriken brauchen über 600 Kilogr. Arsensäure täglich. Die arsenhaltigen Rückstände leitet man entweder in Form von arsensaurem und arsenigsaurem Natron in fliessende Wässer oder man vergräbt sie in Form von Kalk- oder organischen Verbindungen in den Boden (oder man regenerirt nach dem Vorgange von J. Gessert in Elberfeld das Arsen. d. R.). Die Folge dieses Verfahrens sind vielfache Vergiftungsfälle gewesen, so dass fast in allen Fabriken, welche Anilinroth in grösserm Maasstab produciren, das Einschreiten der Behörden nöthig wurde; die englischen Fabriken haben sich von ähnlichen Vorkommnissen nur deshalb frei gehalten, weil sie genügend am Meere liegen. Von allen Vorschriften zur Beseitigung dieses Uebelstandes hat sich bisher keine als wirksam und practisch erwiesen. Man könnte eine solche Abhilfe auf zwei verschiedenen Wegen zu erreichen suchen, einmal nämlich dadurch, dass man zur Umwandlung des Anilinöles in Rosanilin statt der Arsensäure einen andern Körper verwendet, der nicht giftig ist oder keine giftigen Rückstände liefert, und anderseits dadurch, dass man das verwendete Arsenik unter irgend einer Form vollständig wiedergewinnt und wieder zur Darstellung von Arsensäure benutzt. In keiner von diesen beiden Richtungen ist man aber trotz vielfacher Versuche und trotz des dringenden Bedürfnisses zu einem befriedigenden Resultate gelangt. Die Verwendung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, Antimonsäure, Nitrobenzol mit metallischem Eisen ist stets auf das Laboratorium beschränkt geblieben. Girard und de Laire suchen nun nach ihrer Mittheilung auf indirectem Weg wenigstens theilweise zu lösen. Sie gehen davon aus, dass der grösste Theil, vielleicht $^9/_{10}$, des gesammten producirten Rosanilin zur Darstellung von anderen Farbstoffen, blauen, grünen, violetten und braunen, verwendet wird, dass somit der Verbrauch von Arsensäure in der Anilinfarbenindustrie sich bedeutend, vielleicht um etwa $^2/_5$, vermindern lasse, wenn es gelänge, das Triphenylrosanilin (Anilinblau) ohne Anilinroth und ohne eine giftige Substanz darzustellen. Dies lässt sich nun auf Grund der von Girard und de Laire angestellten Versuche über die Darstellung

---

1) Girard u. de Laire, Compt. rend. LXXIV p. 1556; Dingl. Journ. CCV p. 267; Polyt. Centralbl. 1872 p. 1018; Deutsche Industriezeit. 1872 p. 304.

[redacted]

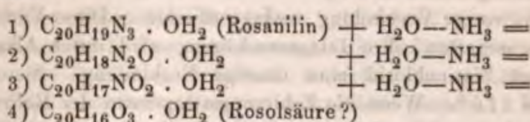
der secundären Phenyl- und Toluyl-Rosanilin und Mauvanilin in folgender Weise erreichen.

Das Diphenylamin wird zunächst in der Weise hergestellt, dass man in einem geschlossenen Gefäss unter einem Druck von 5—6 Atmosphären und bei einer Temperatur von 250—260° C. käufliches Anilin auf sein Chlorhydrat einwirken lässt. Der dazu benutzte Apparat fasst ca. 2 Hectol.; er besteht aus einem gusseisernen, innen emaillirten Cylinder, dessen aufgeschraubter Deckel ein Sicherheitsventil, ein Manometer und ein Thermometer trägt und der in einem gemauerten Ofen derartig liegt, dass er nur durch die heissen Gase erwärmt wird. In diesen Cylinder werden etwa gleiche Aequivalente Anilin und vollständig trockenes Anilinchlorhydrat gebracht. Die Temperatur wird allmälig, ohne dass der Druck im Innern über 5—6 Atmosphären steigt, auf 260° C. erhöht und 10—11 Stunden lang auf dieser Höhe erhalten, worauf man erkalten lässt. Das Anilin- und Anilinchlorhydrat werden hierbei zum grossen Theil in Diphenylamin umgewandelt. Zur Reinigung desselben behandelt man die Masse warm mit starker Salzsäure und verdünnt die unvollständige Lösung mit viel Wasser, etwa dem 20- bis 30fachen von der angewendeten Säuremenge. Das Diphenylamin, dessen Chlorhydrat durch Wasser zersetzt wird, fällt hierbei nieder, wird ausgewaschen, getrocknet und schliesslich über directem Feuer oder mittelst übergeleiteten Dampfes destillirt. Ganz ähnlich lassen sich auch andere secundäre Monamine darstellen. Zur Umwandlung des Diphenylamin in blauen Farbstoff können fast alle Oxydationsmittel benutzt werden, welche Anilin

[redacted]

rdünnten Lösung von Kali in Alkohol kocht und die filtrirte Lösung mit ure, z. B. Salzsäure, fällt. Die Erzeugung von Grün mittelst secundärer er tertiärer Monamine dürfte nach vielfachen Versuchen in nicht allzu ıger Zeit ermöglicht werden.

C. Liebermann[1]) berichtet über eine neue Zersetzungs- eise des Rosanilins. Die Wichtigkeit, welche der früher von Caro ıd Wanklyn behauptete und durch die neueren Arbeiten von Fresenius, ale und Schorlemmer und Baeyer wahrscheinlicher gewordene Zu- mmenhang zwischen der Constitution des Rosanilins und der Rosolsäure r die Kenntniss der Farbstoffe besitzt, veranlasste den Verf. noch vor dem scheinen der Abhandlungen von Fresenius und von Dale und Schor- mmer (siehe unter *Phenylsäurefarben*), nach einem neuen Wege zur Ent- ɪeidung dieser Frage zu suchen. Indem er Wasser bei höherer Temperatur f Rosanilin oder dessen Salze einwirken liess, also ein Mittel anwandte, ss C, H, O haltige Farbstoffe, wie er öfter zu bemerken Gelegenheit hatte, ist unverändert lässt, hoffte er die im Rosanilin enthaltenen Imidgruppen ıfach als Ammoniak entfernen und Sauerstoff an ihre Stelle setzen zu ɔnen. Der Uebergang vom Rosanilin zu dem stickstofffreien Rosolsäure- igen Körper könnte dann in den aus folgenden Formeln ersichtlichen asen verlaufen



1) $C_{20}H_{19}N_3 . OH_2$ (Rosanilin) $+ H_2O - NH_3 =$
2) $C_{20}H_{18}N_2O . OH_2$ $+ H_2O - NH_3 =$
3) $C_{20}H_{17}NO_2 . OH_2$ $+ H_2O - NH_3 =$
4) $C_{20}H_{16}O_3 . OH_2$ (Rosolsäure?)

r Versuch hat des Verf.'s Erwartungen grossentheils bestätigt, und ob- ɪl er trotz längerer Beschäftigung mit dem Gegenstande noch nicht das le Bild der Reaction zu geben vermag, so theilt er doch schon Einiges , das nach einer grossen Zahl von Analysen als feststehend betrachtet rden darf. Bis 220° wirkt Wasser auf Rosanilin oder ein Salz desselben t gar nicht ein. Erhitzt man aber mehrere Stunden auf 235°, so zeigt erkaltete Rohr eine weinrothe Flüssigkeit, in welcher sich etwas Harz l eine beträchtliche Menge rother Krystallnadeln befinden. Beim Oeffnen Rohrs ist kein Druck, aber der Geruch nach Phenol und Ammoniak be- rkbar und die Flüssigkeit reagirt alkalisch. Beschickt man das Rohr mit ras grösseren Mengen Fuchsin, so zeigt sich das Phenol oft in kleinen ltröpfchen in der ausgezogenen Rohrspitze, welche genügen, dasselbe rch alle seine Reactionen, auch durch die weniger empfindliche von Lex, hzuweisen. Anfangs glaubte er in den Krystallen ein unter Austritt ı Phenol entstandenes Zersetzungsprodukt des Rosanilins vor sich zu ɔen; der Verlauf der Untersuchung hat jedoch dazu geführt, die Ent- hung des Phenols einer secundären Reaction zuzuschreiben, welche wahr- ɪeinlich mit der nie fehlenden Harzbildung in Beziehung steht. Es lassen

1) C. Liebermann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. ɪ; Chemic. News 1872 Nr. 644 p. 155.

halt. Die Verbindung verhält sich wie eine schwache Säure, löst
rother Farbe in NH_3 und wird bei der Neutralisation wieder ge
ein Ueberschuss von Salzsäure einen grossen Theil der Füllu
Sie lässt sich durch Reduktionsmittel in eine farblose Substa
Wäscht man den Rohrrückstand mit kaltem Wasser und
mit kochendem aus, so lässt dieses beim Erkalten andre ebenf
Rosanilin ähnliche Krystallnadeln ausfallen. Ein kleiner Theil
löst sich mit rother Farbe in kaltem Ammoniak, der gröss
dieser Behandlung unlöslich auf dem Filter zurück. Er lässt si
Weise wie die vorige Verbindung umkrystallisiren. Diese Ve
basische Eigenschaften, ihre salzsaure Lösung wird durch A
Sie giebt mit Platinchlorid eine ölartige Verbindung. Si
Röhrchen bei 176 ^{0}. Wenn die Erhitzungstemperatur der Rö
gesteigert wird, so zeigen sich zwar durchweg dieselben Ersch
sind die erhaltenen Krystalle statt roth, gelb bis farblos. E
erhält man für beide Arten von Krystallen dieselben Zahlen b
von einigen Zehntelprocenten im H-Gehalt. Die gelben Ver
daher jedenfalls als die Leukoverbindungen der rothen anzuse
die letzteren sind schon theilweise reducirt, woraus sich ihre
stoffwirkungen erklären.

Die zahlreichen Kohlenwasserstoffbestimmungen, welche
stehend beschriebenen Verbindungen angestellt wurden, und
selbst bis 170 ^{0} getrocknet wurde, stimmen zwar unter einander se
gaben aber sämmtlich ca. 1 Proc. C. weniger als die berechnete

wenn man dem Wasser wenig Salzsäure zusetzt. In diesem Fall zerfällt bei 240 ° fast das ganze angewandte Rosanilinsalz unter unbedeutender Harzbildung in Anilin und Toluidin, die Componenten des Rosanilins, gerade wie bei dem von Berthelot und Rosenstiehl mit concentrirter Jodwasserstoffsäure angestellten Versuch. Es ist merkwürdig, dass Rosanilin mit Wasser sauerstoffhaltige Abkömmlinge und sogar Phenol liefert, während nach Berthelot Anilin unter denselben Umständen selbst bei 310 ° keine Spur Phenol erzeugt. Verf. hat daher den Versuch mit Anilin und mit Paratoluidin bei 240 ° wiederholt. Obwohl das Wasser nach dem Erhitzen etwas alkalisch reagirte, so konnte doch keine phenolartige Substanz nachgewiesen werden; wahrscheinlich bildet sich eine Spur Diphenyl- resp. Ditolylamin.

C. Bulk[1]) (in Barmen) veröffentlichte die Ergebnisse seiner Untersuchungen über die Sulfosäuren des Anilinblau. Die im Jahr 1862 von Nicholson[2]) veröffentlichte Methode, das Anilinblau durch Behandlung mit Schwefelsäure wasserlöslich zu machen, ist seit jener Zeit vielfach verwerthet worden. Jahre lang stellte man nach jener Methode ein in Wasser sehr leicht lösliches Produkt dar; in neuerer Zeit finden sich jedoch im Handel mehrere Arten von wasserlöslichem Blau, die in ihren Löslichkeitsverhältnissen und sonstigen chemischen Eigenschaften von dem früher bekannten Produkt wesentlich abweichen, gleichwohl der Einwirkung der Schwefelsäure auf Anilinblau entstammen. Die Bedingungen unter welchen Schwefelsäure auf Anilinblau verändernd einwirkt, hat nun der Verf. festzustellen und die Produkte der Reaction aufzuklären gesucht. Er fand dabei, dass die Schwefelsäure je nach der Intensität der Einwirkung verschiedene Verbindungen zu erzeugen im Stande ist und dass dieselben, wie schon Hofmann und Kekulé angedeutet haben, als Sulfosäuren des Triphenylrosanilin anzusehen sind. Verf. hat nicht weniger als vier verschiedene Sulfosäuren des Anilinblau nachgewiesen und einige derselben unter den im Handel vorkommenden blauen Farbstoffen wiedergefunden. Je nach den Bedingungen, unter welchen man concentrirte Schwefelsäure auf Anilinblau einwirken lässt, erhält man das schwefelsaure Salz, eine Mono-, Di-, Tri- oder Tetrasulfosäure des Triphenylrosanilin. Diese Derivate unterscheiden sich wesentlich in ihren Eigenschaften.

α) *Triphenylrosanilinmonosulfosäure.* Wenn man salzsaures Triphenylrosanilin in concentrirte Schwefelsäure unter Abkühlung einträgt, so löst sich der Farbstoff unter Entwickelung von Salzsäuredämpfen mit braunrother Farbe. Diese Lösung in Wasser gegossen lässt das schwefelsaure Salz des unveränderten Triphenylrosanilin in feinzertheilten blauen Flocken ausfallen. Erwärmt man jedoch die obige Lösung des Farbstoffes in Schwefel-

---

1) C. Bulk, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 232; Deutsche Industriezeit. 1872 p. 234. Bullet. de la soc. chim. 1872 XVIII Nr. 5 et 6 p. 277; Monit. scientif. 1882 Nr. 372 p. 1008; Dingl. Journ. CCV p. 61; Polyt. Centralbl. 1872 p. 737; Chem. Centralbl. 1872 p. 434; Chemic. News 1872 Nr. 655 p. 286; 662 p. 72.

2) Jahresbericht 1863 p. 597.

[redacted]

säure und digerirt dieselbe 5—6 Stunden bei 30 ° C., so erhält man ebenfalls beim Eintragen in Wasser einen blauen unlöslichen Niederschlag; derselbe ist aber nunmehr in Natronlauge mit braunrother Farbe löslich. Es ist die Monosulfosäure des Anilinblau. Dieselbe stellt in frisch gefälltem Zustand eine dunkelblaue, voluminöse Masse dar, die auf dem Wasserbad zu prächtig metallglänzenden Körpern eintrocknet. Sie ist eine einbasische Säure, die mit Alkalien in Wasser lösliche, mit Erd- und Schwermetallen schwerlösliche Salze bildet. Ihre Alkalisalze, welche man auf Zusatz der ätzenden Alkalien zu der frisch gefällten Säure erhält, sind in kaltem Wasser schwer löslich, in heissem Wasser lösen sie sich mit wenig intensiver Farbe ziemlich leicht. Das Natriumsalz ist in mehr oder weniger reinem Zustand schon längst unter dem Namen „Nicholsonblau" oder „Alkaliblau" bekannt. Man erhält es vollkommen rein, wenn man die Triphenylrosanilinmonosulfosäure mit einer zur Sättigung nicht vollständig ausreichenden Menge Natronlauge digerirt, die Lösung abfiltrirt und eindampft. Bei 100 ° getrocknet ist es eine grauschwarze, in heissem Wasser mit blauer Farbe leicht lösliche amorphe Masse. — Die Lösungen der Salze der Triphenylrosanilinmonosulfosäure sind wenig intensiv gefärbt, die Farbe tritt aber mit überraschender Intensität hervor, wenn man durch Ansäuren der Lösung die Säure frei macht. Wendet man zum Ansäuren Essigsäure an, so bleibt der Farbstoff in der Kälte unverändert, in der Hitze wird er durch Essigsäure, wie durch Mineralsäuren schon in der Kälte, unlöslich gefällt. Wolle zieht aus der heissen wässerigen Lösung, namentlich unter Zusatz von Borax oder Wasserglas, die Salze in farblosem

[redacted]

scheiden sich von denen der Monosulfosäure durch grössere, von denen der höheren Sulfosäuren durch geringere Löslichkeit in Wasser. Die Salze der alkalischen Erden und Schwermetalle sind zumeist schwerlösliche blaue Niederschläge, die man aus dem Natriumsalz durch Zusatz eines entsprechenden löslichen Metallsalzes erhält.

γ) Die *Triphenylrosanilintrisulfosäure* erhält man aus dem obigen schwefelsäurehaltigen Filtrat der Disulfosäure durch Niederschlagen mit Salzsäure oder Kochsalz. Sie stellt einen in feinen Flocken ausfallenden Schlamm dar, löslich in Wasser und Alkohohl, mit Alkalien leicht lösliche Salze bildend.

δ) Die *Triphenylrosanilintetrasulfosäure* ist die höchste Sulfoverbindung, welche man durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Anilinblau erzielen kann. Sie entsteht, wenn man Anilinblau, in der zehnfachen Menge rauchender Schwefelsäure gelöst, einige Stunden bei 140^0 digerirt. Das Digestionsprodukt, in Wasser gegossen, liefert eine tiefblaue Lösung, aus welcher die Schwefelsäure durch Digestion mit kohlensaurem Blei entfernt werden kann. Das Filtrat eingedampft hinterlässt das gesättigte Bleisalz der Tetrasulfosäure des Anilinblau. Dasselbe kann leicht gereinigt werden, indem man es in wenig Wasser löst und mit Alkohol wieder ausfällt. Die in Wasser mit blauer Farbe leicht lösliche Säure trocknet auf dem Wasserbade zu einer metallglänzenden amorphen Masse ein; sie bildet mit Alkalien in Wasser leicht lösliche Salze, die sich in einem Ueberschuss des Alkali mit braunrother Farbe lösen. Auch die Salze der Schwermetalle sind sämmtlich leicht löslich in Wasser; das Silbersalz zersetzt sich beim Kochen unter Abscheidung eines Silberspiegels. Die meisten Salze sind in Alkohol fast unlöslich und werden durch denselben aus der wässerigen Lösung gefällt. Seide zieht aus der alkalischen oder neutralen Lösung den Farbstoff nur schwierig, aus der angesäuerten Lösung ziemlich leicht an. Das Leukanilin der Tetrasulfosäure des Anilinblau erhält man leicht, wenn man das Bleisalz mit einem Ueberschuss von Schwefelammonium vier Stunden lang bei 100^0 digerirt. Das Leukanilin schliesst sich in den Löslichkeitsverhältnissen ganz der normalen Verbindung an und kann durch Oxydationsmittel leicht in dieselbe übergeführt werden.

Die auffallende Veränderung, welche Anilinblau beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure erleidet, hat man frühzeitig auch schon beim Anilinviolett beobachtet; die Reaction ist aber niemals weiter verfolgt und in der Praxis nur selten verwendet worden, weil die entstehenden Farbstoffe nicht den Glanz und die schöne Farbe der anderen Anilinfarben besitzen. Verf. hat gefunden; dass die Einführung der Sulfogruppen in das Mono- und Diphenylrosanilin etwas schwieriger als beim Blau erfolgt und dass namentlich die Darstellung der Tetrasulfosäure einige Schwierigkeit macht, indem schon lange die Entwickelung von schwefliger Säure beginnt, bevor die ganze Menge des Farbstoffes in die Sulfoverbindung übergegangen ist. Die *Sulfosäuren des Anilinviolett* stimmen in ihrem Verhalten zur thierischen Faser und in den anderen physikalischen und chemischen Eigenschaften so genau mit den Sulfosäuren des Anilinblau überein, dass eine Einzelbeschreibung derselben überflüssig ist.

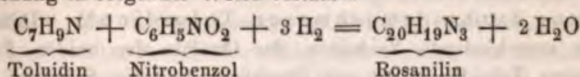
Ueber das Anilinschwarz macht John Lightfoot[1]) Mittheilungen. Zur Entwickelung des Anilinschwarz ist Kupfer in der einen oder anderen Form nothwendig: die Mischungen für Schwarz, welche kein Kupfer enthalten, liefern das Schwarz nur durch Vermittelung des Kupfers der Gefässe, in denen man sie bereitet, oder des Kupfers der Druckwalzen. Die Wirkung des letzteren hat den Verf. zur Entdeckung des Anilinschwarz geführt. Im Jahre 1859 [2]) bemerkte er nämlich, dass, wenn er eine Mischung von salzsaurem Anilin und chlorsaurem Kali mit einer Holzform druckte, fast gar keine Farbe sich bildete, während dasselbe Gemenge mit einer Kupferwalze aufgedruckt, nach Verlauf von 12 Stunden Grün erzeugte. Die Versuche von Rosenstiehl und Lauth zeigten, dass schon Spuren von Kupfer ausreichen, da aber lösliche Kupfersalze das Abstreichwasser der Walze zu sehr angreifen, so drohte die Entdeckung des Verf. unnütz zu werden; aber Lauth[3]) hatte die glückliche Idee, dem schwefelsauren Kupferoxyd das Schwefelkupfer zu substituiren, und dadurch wurde die Anwendung des Anilinschwarz sicher gestellt.

Der Verf. hat über den Einfluss verschiedener Metalle auf die Entwickelung des Anilinschwarz Versuche angestellt. Die dabei angewendete Farbe bestand aus basischem salzsauren Anilin (oder vielmehr salzsaurem Anilin mit Ueberschuss an Anilin) und chlorsaurem Ammoniak (von Rosenstiehl empfohlen), verdickt mit Stärke. Diese Farbe wurde mit einer Holzform auf gut gebleichten Kaliko gedruckt, und, während das Gewebe noch feucht war, wurden alle gewöhnliche und viele seltene Schwermetalle und Erdmetalle (im

[redacted]

Sovereign brachte nun ein dunkles Grau, der Schilling fast Schwarz hervor. Die Wirkung des Kupfers ist so empfindlich, dass, wenn man eine Kupfermünze rasch auf einem mit der Mischung von Anilinsalz und chlorsaurem Ammoniak bedruckten Stück Kaliko hin rollen lässt, dieselbe eine Spur zurücklässt, welche durch Aussetzen an die Luft schwarz wird. Morgan Brown hat gefunden, dass eine Kupferplatte, welche, wie zur Bildung eines Volta'schen Elementes, mit einer Zinkplatte zusammengelöthet ist, selbst bei halbstündiger Berührung keine Wirkung hervorbringt. Der Verf. hat auch andere Metalle, wie Zinn, Blei und Wismuth, in Berührung mit Kupfer probirt, und gefunden, dass die Wirkung desselben auch durch diese Metalle vollständig aufgehoben wird. Ob die hier besprochene Wirkung des Kupfers eine elektrische, eine katalytische oder nur eine Oxydationswirkung ist, lässt sich zur Zeit nicht entscheiden. Gewiss aber ist, dass die kleinste Menge der erwähnten vier Metalle — Vanadium, Kupfer, Uran und Eisen — ausreicht, um in einer Mischung von Anilinsalz und chlorsaurem Ammoniak eine Reaction hervorzubringen, welche Schwarz zu liefern vermag. Die Salze dieser vier Metalle wirken ebenfalls, während die Salze der unwirksamen Metalle auch unwirksam sind. Obgleich die zur Bildung des Schwarz nothwendige Menge von Kupfer sehr gering ist, sind doch in der Praxis beträchtlichere Mengen desselben erforderlich.

Nach einer Notiz im Berliner Gewerbeverein stellt die Fabrik von Meister, Lucius und Brüning[1]) in Höchst a. M. seit längerer Zeit schon Fuchsin *ohne Arsensäure* auf die Weise dar, dass Anilinöl mit Nitrobenzol in Rosanilin umgewandelt wird (vielleicht nach der Methode von Coupier[2]) mit Toluidin, Nitrobenzol, Salzsäure und etwas Eisen, wobei die Rosanilinbildung in folgender Weise verläuft:



$$\underbrace{C_7H_9N}_{\text{Toluidin}} + \underbrace{C_6H_5NO_2}_{\text{Nitrobenzol}} + 3\,H_2 = \underbrace{C_{20}H_{19}N_3}_{\text{Rosanilin}} + 2\,H_2O$$

R. Pinkney[3]) (in London) wendet zur Darstellung der Anilinfarben Vanadin- und Uransalze, oder ein Gemenge beider an.

Ueber ein neues Zersetzungsprodukt aus käuflichem Anilin (Carbazol), haben R. Braun und Ph. Greiff[4]) Untersuchungen angestellt. Sie fanden, als sie grössere Mengen von Anilin mit etwas Kalk destillirten, dass die zuletzt übergehenden Antheile sich nicht klar in Salzsäure lösten. Der durch Salzsäure sich ausscheidende Körper war so verschieden von den bisher bekannten Zersetzungsprodukten, dass die Verf. ihn einer näheren Untersuchung unterzogen, als deren Resultat ein sehr schöner, in weissen Blättchen sublimirender Körper erhalten wurde, welchen die

---

1) Deutsche Industriezeitung 1872 p. 478.
2) Jahresbericht 1869 p. 568.
3) R. Pinkney, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1872 p. 490; Polyt. Centralblatt 1872 p. 832.
4) R. Braun und Ph. Greiff, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 276; Dingl. Journ. CCV p. 78; Polyt. Centralbl. 1872 p. 619; Chem. Centralbl. 1872 p. 325.

[redacted]

Verf. anfangs für einen Kohlenwasserstoff und zwar für Anthracen hielten, der sich aber bei weiterer Untersuchung als Carbazol (C_6H_9N) auswies. Da dieser Körper einerseits im rohen Theeröl fertig gebildet vorkommt, andererseits aber die Möglichkeit ausgeschlossen ist, dass er sich in dem Rohmaterial der Verf. schon befunden und die Nitrirung und Amidirung mit durchgemacht habe, so giebt diese von den Verf. beobachtete Bildungsweise vielleicht Gelegenheit, über die Constitution dieses Körpers ins Klare zu kommen. Die Beobachtungen der Verf. lassen vermuthen, dass derselbe sich erst bei hoher Temperatur bildet, wenn das schon trocken werdende Gemisch von Anilin und Kalk die heissen Kesselwände berührt.

Das Diphenylamin benutzt E. Kopp[1]) als sehr empfindliches Reagens zur Erkennung und auch zur quantitativen Bestimmung von salpetriger oder Salpetersäure in käuflicher Schwefelsäure. Das Reagens wird bereitet durch Uebergiessen einiger Krystalle von Diphenylamin mit reiner Schwefelsäure, Zusatz von etwas Wasser, wodurch die Temperatur etwas erhöht und das Diphenylamin gelöst wird und Vermischen mit einer grössern Quantität reiner Schwefelsäure. Die klare farblose Lösung erzeugt in gewöhnlicher Schwefelsäure von 60 oder 66° B. oder Kammersäure (52° B.) selbst wenn nur Spuren von salpetriger Säure zugegen sind, auf der Stelle eine sehr schöne blaue Färbung, die beständiger als unter anderen Umständen sich Stunden, ja Tage lang unverändert hält. Die Reaction ist wenigstens so empfindlich als die mit Eisenvitriol.

C. Binks[2]) stellt aus den Eisenrückständen von der Ge-

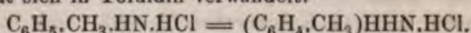
[redacted]

ätherischer Lösung, verlaufen aber völlig glatt nur in letzterer. Hiernach verfährt Verf. behufs der Trennung der Toluidine folgendermaassen: Man bereitet sich zuerst alkoholfreien Aether, dann eine Lösung von 5 Grm. reinem Toluidin (bei 45° erstarrend) und eine Lösung von einer äquivalenten Menge Oxalsäure. Dann überzeugt man sich von der genügenden Reinheit des Aethers, indem man 12 Kubikcentim. desselben mit 0,2 Kubikcentim. einer jeden der beiden titrirten Lösungen mischt. Es entstehen hierbei 0,0022 Grm. saures oxalsaures Toluidin, welches zu seiner Lösung 16 Grm. Aether nöthig hat. Ist derselbe hinreichend rein, so muss sich ein Theil des entstandenen Salzes in Form kleiner Krystalle an den Glaswänden ausscheiden. Man löst nun 0,2 Grm. der zu untersuchenden Base in 80 Grm. Aether und fügt die Oxalsäurelösung aus einer Bürette hinzu. Das oxalsaure Toluidin scheidet sich sofort aus. Anfangs ist der Niederschlag fein vertheilt und amorph, ähnlich wie schwefelsaurer Baryt. Durch Umrühren vereinigt er sich zu Flocken und setzt sich rasch ab. Ist so viel Salz ausgeschieden, dass der Gehalt der Lösung unter 0,03 Grm. Toluidin herabgesunken ist, so erscheint der Niederschlag schillernd und wird zuletzt, wenn der Gehalt weniger als 0,01 oder 0,005 Grm. beträgt, krystallinisch. In diesem Momente muss man die Flüssigkeit filtriren, denn das Oxalat, welches sich zuletzt ausscheidet, setzt sich gern an den Glaswänden fest und stört die Beobachtung. Man überzeugt sich von der vollständigen Abscheidung, indem man der filtrirten Flüssigkeit einen Tropfen Oxalsäurelösung hinzufügt. Ist noch Toluidin vorhanden, so entstehen kleine Krystalle, welche sich im Niveau der Flüssigkeit an der Glaswand ansetzen. Die Operation ist beendigt, wenn letztere Erscheinung nicht mehr eintritt. Man muss sich überzeugen, erstens dass man keinen Ueberschuss von Oxalsäure angewendet hat, was am leichtesten mit Hülfe einer titrirten Lösung von Toluidin geschieht, und zweitens, dass der zuletzt entstandene Niederschlag auch wirklich ein Toluidinsalz ist; zu diesem Zwecke wäscht man ihn durch Decantiren mit wenig Aether, trocknet, löst ihn in einigen Tropfen Zweifach-Schwefelsäurehydrat und fügt eine Spur Salpetersäure hinzu. Es muss dann in der Flüssigkeit eine blaue für das Toluidin charakteristische, aber vergängliche Färbung eintreten. Wenn man ein Pseudotoluidin zu untersuchen hat, welches höchstens 5 Grm. Toluidin enthält, so ändert man die Methode in der Weise ab, dass man die Oxalsäure nicht nach und nach, sondern die ganze zur Ausfällung nöthige Menge gleich auf ein Mal hinzufügt. Nach Verlauf einiger Stunden haben sich die Krystalle fest am Glase angesetzt. Man wäscht durch Decantiren, trocknet im Luftstrome und bestimmt die Gewichtszunahme des Glases. Der Verf. fügt analytische Belege hinzu, welche Folgendes ergeben. Es wurden gefunden: In einem Gemenge von 0,2 Grm. Pseudotoluidin und 0,0154 Toluidin: 0,0155 Grm.; in 0,102 Pseudotoluidin und 0,029 Toluidin: 0,0295 Grm.; in 0,2 Pseudotoluidin und 0,075 Toluidin: 0,0755 Grm. und in 0,143 Pseudotoluidin und 0,126 Toluidin: 0,1265 Grm. Toluidin.

A. W. Hofmann[1]) bewirkte die Umwandlung des Anilins in

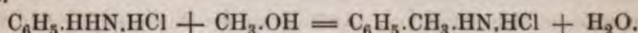
3) A. W. Hofmann, Berichte der deu ... Monit. scientif. 1872 Nr. 370 p. 849; Che

Toluidin. Die Salze des Methylanilins lassen sich stundenlang auf 220 bis 230° erhitzen, ohne irgend welche Veränderung zu erleiden. Wird aber die Temperatur bis zum Schmelzpunkte des Bleies (335°) gesteigert, so tritt die Methylgruppe aus dem Amidreste in den Benzolrest über, das Methylanilin hat sich in Toluidin verwandelt.



$$C_6H_5.CH_3.HN.HCl = (C_6H_4.CH_3)HHN.HCl.$$

Es ist für diesen Zweck nicht nöthig, das Methylanilin erst in reinem Zustande darzustellen. Vermischt man 1 Molekül reines Anilinchlorhydrat mit 1 Molek. Methylalkohol und erhitzt dieses Gemenge mehrere Stunden lang unter Druck auf 230 bis 250°, so erhält man eine gelbe durchsichtige Harzmasse von Honigconsistenz, welche ihrer Hauptmasse nach aus salzsaurem Methylanilin besteht.



$$C_6H_5.HHN.HCl + CH_3.OH = C_6H_5.CH_3.HN.HCl + H_2O.$$

Einen Tag lang auf 350° erhitzt, hat sich der Röhreninhalt vollständig verändert. An Stelle des durchsichtigen, zähflüssigen Harzes ist eine feste, schön krystallinische Masse getreten; das secundäre Salz hat sich in primäres verwandelt. Die Krystallmasse löst sich im Wasser fast ohne Rückstand; auf Zusatz von Alkali steigt die Base als braunes Oel auf die Oberfläche der Flüssigkeit. Wird die Oelschicht von der Salzlösung abgenommen und im Wasserdampfstrome destillirt, so geht ein farbloses Liquidum über, welches in der Vorlage alsbald zu einer blendend weissen Masse von Toluidin erstarrt. In dieser Reaction entstehen nur wenige Nebenproducte. Das so erhaltene Toluidin zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmelzpunkt 45°. Bemerkenswerth ist es jedenfalls, dass jodwasserstoffsaures Methylanilin auf dieselbe Weise erhitzt, wie das Chlorhydrat kein starres, wohl aber flüssiges Toluidin geliefert hat. Für den Augenblick muss der Verf. es unentschieden lassen, welches der flüssigen Toluidine sich in diesem Falle bildet.

Den Erstarrungspunkt des reinen Anilin, das nach früheren Angaben bei — 20° C. noch flüssig bleiben sollte, haben Lucius in Höchst und A. W. Hofmann in Berlin [1]) nach Mittheilungen des Letztern neuerdings zu — 8° C. gefunden. Dass in Anilinfabriken das Anilin nicht öfter fest wird, erklärt sich wohl daraus, dass das fabrikmässig dargestellte Anilin selten absolut rein, namentlich frei von Toluidin ist, weiter aber auch aus der Thatsache, dass sich das Anilin weit unter seine Erstarrungstemperatur abkühlen lässt, ohne fest zu werden, dann aber bei der Berührung mit einem festen Körper plötzlich erstarrt.

Giftgehalt der Anilinfarben [2]). Um die etwaige Schädlichkeit des Arsenfuchsin mit Bezug auf die mit diesem Farbstoffe gefärbte Faser festzustellen, ermittelte Ferd. Springmühl [3]), wie er in der Musterzeitung mittheilt, wie viel von einer Fuchsinprobe, welche eine bekannte

---

1) Lucius u. A. W. Hofmann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 154; Chemic. News 1872 Nr. 644 p. 155; Dingl. Journ. CCIV p. 157. Polyt. Centralbl. p. 1872 p. 548; Deutsche Industriezeitung 1872 p. 138.

2) Vergl. Jahresbericht 1869 p. 572.

3) Ferd. Springmühl, Grothe's Musterzeitung 1872 Nr. 11; Deutsche Industriezeitung 1872 p. 172.

Menge Arsen enthielt, beim regelrechten Färben auf die Faser überging. In 14 Proben von Fuchsin wurde die Menge des Arsen bestimmt. Es enthielt:

1.	6,5 Proc.	8.	2,05 Proc.
2.	5,9 „	9.	2,0 „
3.	5,9 „	10.	1,7 „
4.	5,1 „	11.	0,9 „
5.	4,3 „	12.	0,9 „
6.	4,0 „	13.	0,6 „
7.	3,0 „	14.	0,25 „

Eine Reihe anderer Fuchsinproben enthielt noch weniger Arsen als 14. und wurden dieselben daher bei den Versuchen vernachlässigt. Man sieht, dass das Arsen oft in gar nicht unbedeutender Menge im käuflichen Fuchsin vorkommt und die Hygieniker mit Recht auf diesen Umstand aufmerksam machen. Die geringe Menge Fuchsin, welche hinreicht, um eine grosse Menge Wolle oder Seide zu färben, lässt aber schon mit Sicherheit erwarten, dass selbst bei einem Arsengehalt des Fuchsin von 6 bis 10 Proc. eine gefärbte Stoffprobe nur wenig des Giftes enthalten kann, und die Versuche bestätigen diese Erwartung vollkommen. In einem Becherglas wurden 0,1 Grm. Fuchsin in heissem Wasser gelöst und zwar Fuchsin von der Probe 1. mit 6,5 Proc. Arsengehalt. Das Farbebad enthielt also 0,0065 Grm. Arsen. In diesem Bade wurde 1 Quadratfuss reiner Wolle bei einer Temperatur von 70° C. ausgefärbt, alsdann in ein zweites Becherglas mit reinem Wasser gebracht, gut abgespült und in einem dritten Becherglas nochmals gewaschen, dann abgerungen und aufgehangen. Es mussten also nach diesen Operationen das Farbebad plus den beiden Waschbädern plus der gefärbten Faser das Arsen und zwar 6,5 Milligrm. enthalten. Um zu erfahren, wie viel der Quadratfuss gefärbter Wolle enthielt, war also nur zu constatiren, wie viel das Farbebad und die Waschbäder zurückbehalten hatten. Die Analyse war wegen des äusserst geringen Arsengehaltes schwierig und musste bei mehreren Bestimmungen, wie dies auch der Fall war, um einige Zehntel-Milligramm schwanken. Es enthielt

1. Das Farbebad . . . . 5,1 Milligramm
2. Das erste Waschwasser . . . . 1,0 „
3. Das zweite Waschwasser eine nicht mehr bestimmbare Menge Arsen.

Das zweite Waschwasser plus der gefärbten Faser enthielt also 0,0004 Grm. Arsen. Mit dieser sowohl wie mit dem erstern wurde die Marsh'sche Probe angestellt und ein Arsengehalt in beiden constatirt; der Arsenspiegel der Stoffprobe war jedoch geringer als der des Waschwassers, so dass man annehmen kann, dass 1 Quadratfuss Wolle etwa 0,0001 Grm. Arsen enthält. Mit den übrigen Fuchsinproben, welche weniger Arsen enthielten, wurden die gleichen Versuche angestellt und ergaben dieselben auf der Faser stets geringere Mengen Arsen. Auch bei einer grössern Menge arseniger Säure, welche dem Farbebade zugesetzt wurde, stellte sich dasselbe Resultat heraus. Niemand wird behaupten, dass 0,0001 Grm. Arsen, auf eine Hautfläche von 1 Quadratfuss gebracht, irgend welchen Schaden hervorbringe und we auch der Arsengehalt *verzehnfacht* oder selbst 100 Mal so gross angenom

[redacted]

wird, so würde nach Springmühl's Ansicht eine Vergiftung durch die Haut nicht denkbar sein. Was nun das Fuchsin in seiner Anwendung zum Färben von Getränken angeht, so ist auch hier eine Uebertreibung der Gefahr zu vermeiden und man hat nicht nöthig, alle mit Arsen dargestellten Präparate zu verwerfen. 1 Liter Alkohol lässt sich mit 0,02 Grm. Fuchsin roth färben. Hätte man nun z. B. das Fuchsin 8. mit 2,05 Proc. Arsen angewendet, so würde der mit 0,02 Grm. gefärbte Liqueur im Liter 0,0004 Grm. Arsen enthalten oder in 10 Kubikcentim. den viermillionsten Theil eines Gramm. Da nun ausserdem zumal gefärbte Liqueure vom Publikum meist nicht literweise, sondern in kleinen Quantitäten getrunken werden, so kann ein Arsengehalt wie der erwähnte getrost vernachlässigt werden, und selbst wenn der 10fache Arsengehalt vorhanden wäre, würden keine Vergiftungserscheinungen wahrgenommen werden.

Ueber Verfälschung von Anilinfarben theilt Gintl[1]) (in Wien) seine Wahrnehmungen mit. Er berichtet, dass er wiederholt Proben eines allerdings sehr billigen Diamantfuchsin zur Untersuchung erhalten habe, das dem echten täuschend ähnlich und namentlich von kleinen, krystallinischen Sorten des echten Fuchsin dem Ansehen nach nicht zu unterscheiden war, aber eine sehr geringe Ergiebigkeit zeigte. Die Untersuchung ergab, dass dasselbe mit gewöhnlichem Rohzucker verfälscht war, dessen Menge in einer Probe 15 Proc., in einer zweiten 24,2 Proc. und in einer dritten sogar 82,13 Proc. betrug. Die Verfälschung erfolgt wahrscheinlich

[redacted]

2) *Phenol- und Kresolfarben.* H. Hager[1]) beschrieb eine Methode der estimmung des Gehaltes der rohen Carbolsäure. Die rohe arbolsäure (rohes Kreosotöl) kommt in Form einer dunkel schwarzbraunen ler braunen Flüssigkeit von sehr verschiedenem Carbolsäuregehalte in den andel. Dem Verf. sind solche Präparate mit 15 bis 60 Proc. Carbolsäure- halt in die Hände gekommen; man bezahlt aber für die geringhaltige rte denselben Preis, wie für die reichhaltige. Unter den rohen Carbol- uresorten giebt es jedoch auch solche, welche mit 100procentig bezeichnet erden müssen. Bei diesen ist die Probe auf den Gehalt mit Chloroform in r Weise auszuführen, wie der Verf. früher angegeben hat. Diese Carbol- uresorten sind daran erkennbar, dass sie sich mit einem gleichen Volum r nachher erwähnten weingeisthaltigen Aetzlauge zu einer klaren, braunen üssigkeit mischen. Sie enthalten im Durchschnitt 80 Proc. chemisch reine arbolsäure. Meist geben sie mit Petroleumbenzin keine Mischung, sondern ich dem Schütteln damit findet in der Ruhe wiederum eine Scheidung statt, id es ist das Benzin dann nur schwach bräunlich gefärbt. Die rohen Car- lsäuren oder die eigentlichen rohen Kreosotöle, welche weniger als 60 Proc. ine Carbolsäure enthalten, sind auch die gewöhnlichen Handelssorten, welche an im Kauf für rohe Carbolsäure zu Desinfectionszwecken erhält. Diese rten mischen sich gleichförmig mit Petroleumbenzin, und diese Mischung iebt, mit Wasser geschüttelt, nichts an dasselbe ab. Bei ihnen wendet der erf. folgende Methode der Gehaltsbestimmung an. Dass diese Methode ir den Gehalt an einer Carbolsäure angiebt, welche noch Kresylsäure, Phlo- lsäure und Brandöle enthält, dürfte in Rücksicht auf den Verwendungszweck r rohen Carbolsäure kein Vorwurf für dieselbe sein. Zunächst stellt man ch eine concentrirte Aetzkalilauge durch Auflösen von geschmolzenem Aetz- li in Wasser dar. Dieselbe hat ein specifisches Gewicht von 1,4 bis 1,35. 0 Volume derselben mischt man mit 10 Volumen 95procentigem Weingeist id schüttelt um. Diese Mischung scheidet sich wieder in zwei Schichten, id man tröpfelt nun so viel destillirtes Wasser hinzu, bis bei sanftem Schüt- ln beide Schichten verschwinden. Hierzu reichen gewöhnlich $1^1/_2$ Volume asser hin. Von dieser klaren Kalilauge wird 1 Volumen mit einem gleich ossen Volumen der rohen Carbolsäure stark durchgeschüttelt, und zwar esst man in einen ca. 20 Centimeter langen und 1,2 bis 1,4 Centimeter eiten Reagircylinder zuerst eine 5 Centimeter hohe Schicht der Lauge, irauf eine 5 Centimeter hohe Schicht der rohen Carbolsäure, verschliesst it dem Finger und schüttelt kräftig durch einander. Es entsteht eine trübe üssigkeit, welche man, um ihre Scheidung zu befördern, bis beinahe zum ufkochen erwärmt und dann bei Seite stellt. Enthält die rohe Karbolsäure ehr als 30 Proc., so findet durch das Mischen allein schon eine merkliche lbsterwärmung statt. Nach dem Erkalten hat sich die Mischung in zwei hichten geschieden, eine untere, rein schwarzbraune und eine obere trübe id daher etwas hellere. Die Grenze zwischen beiden Schichten lässt sich,

1) H. Hager, Pharm. Centr[illegible] 551.

von oben betrachtet, recht gut erkennen, und die Vermehrung der unteren Schicht durch Anlegen eines Centimeterstabes abschätzen. Um nun aber die Höhe der unteren Schicht noch sicherer zu bestimmen, giebt man eine 5 bis 8 Centimeter hohe Schicht Petroleumbenzin dazu, durchschüttelt nur sanft und stellt bei Seite. Die obere Schicht hat sich dann in dem Benzin gelöst, ist durchsichtig geworden, und das Niveau der unteren Schicht ist leicht erkennbar. Zweckmässig ist es dann immer noch, die untere Schicht gelinde zu erwärmen, um etwa darin hängen gebliebene Benzinbläschen zum Aufsteigen zu bringen. Nach dem Erkalten misst man dann wieder, um wie viel die Höhe der unteren Schicht zugenommen hat, was die Menge roher Carbolsäure angiebt, die in dem zu prüfenden Kreosotöle vorhanden ist. Hat z. B. bei einem Volumen von 5 Centimeter Höhe die alkalische Schicht um 1 Centimeter zugenommen, so enthält das Kreosotöl $^1/_5$ Volumen oder 20 Volumprocente rohe Carbolsäure. Wie der Verf. durch einen Versuch gefunden hat, erhält man dafür die Gewichtsmenge reiner Carbolsäure, wenn man $^1/_6$ der Volumprocentzahl abzieht. Im vorerwähnten Beispiele würde also der Gehalt an reiner Carbolsäure annähernd 16,7 Gewichtsprocente betragen.

Man kann auch das rohe Kreosotöl mit wässeriger Kalilauge schütteln und absetzen lassen; die Scheidegrenze zwischen beiden Schichten ist dann aber kaum und nur bei auffallendem Sonnenschein zu erkennen, und wenn man dann mit Benzin die obere Schicht aufnimmt, so ist sie so dunkel gefärbt, dass die Grenze beider Schichten nicht zu erkennen ist. Den Probecylinder kann man sich leicht dadurch herstellen, dass man an denselben einen Centimeterstab anlegt und nun mit dem Diamant in Höhen von 5 Centimeter Theilstriche macht.

P. C. Plugge[1]) fand eine neue Reaction auf Carbolsäure. Bei Vermischung einer Carbolsäure-Lösung mit einer solchen von salpetersaurem Quecksilberoxydul beobachtete der Verf. ausser der Reduction von Quecksilber eine intensiv rothe Färbung der Flüssigkeit. Weitere Versuche zeigten, dass zu dieser Erscheinung die Anwesenheit von Spuren von salpetriger Säure erforderlich ist, und dass dieselbe als Reaction auf Carbolsäure benutzt werden kann. Verf. fand, dass bei einem Gehalte der Flüssigkeit von $^1/_{60000}$ Carbolsäure die Färbung noch sehr deutlich ist, und selbst noch wahrnehmbar, wenn dieser Gehalt $^1/_{200000}$ beträgt; in diesem letzteren Falle aber muss die Reaction mit grosser Vorsicht angestellt werden, namentlich darf die Menge der salpetrigen Säure nur sehr gering sein. Andere Stoffe der aromatischen Reihe verhalten sich gegen dieses Reagens folgendermaassen: Benzol färbt sich hellgelb, Anilin in nicht zu geringer Menge dunkelgelb. Benzoësäure, Hippursäure, Salicin und Helicin bleiben farblos. Ebenso wie Salicylsäure und salicylige Säure geben auch die Destillationsprodukte des Tyrosins die Reaction, eine Erscheinung, die leicht vorher zu sehen war, da Städeler unter diesen Destillationsprodukten Carbolsäure nachgewiesen

---

1) P. C. Plugge, Zeitschrift für analyt. Chemie XI. p. 173; Chem. Centr. *1872 p. 586.*

t. Eine Tyrosinlösung, mit dem Reagens gekocht, färbt sich schwach thlich und bei etwas längerem Kochen gelb. Die rothe Farbe ist aber bei eicher Concentration viel schwächer als die bei der Hoffmann'schen Reaction ftretende, und ausserdem mehr gelblich roth, während bei der Hoffmann'hen Reaction bekanntlich eine mehr purpurrothe Farbe auftritt. Wenn an das Hoffmann'sche Reagens auf Carbolsäure wirken lässt, bekommt man ne viel schwächere rothe Färbung, als bei der Anwendung des Oxydulsalzes i gleicher Concentration der Lösung, ausserdem ist die Nuance der Färbung cht ganz die gleiche.

Die Oxyphensäure (Brenzcatechin, Dioxybenzol) $C_6H_6O_2$ tritt, wie s neueren Untersuchungen hervorgeht, als Bestandtheil einiger Pflanzen f, so nach von Gorup[1]) in den herbstlichen Blättern der canadischen Rebe *mpelopsis hederacea*) und nach F. A. Flückiger[2]) im Kino mehrerer milien der Papilionaceen (*Marsupium, Butea*) und Myrtaceen (*Eucalyptus*)[3]).

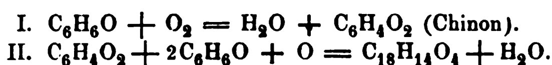
Armand Müller[4]) berichtet über die Darstellung eines lauen Farbstoffes aus Phenol. Carbolsäure wird mit 8 bis 10 ewichtstheilen Natriumstannat gemischt und sogleich mit concentrirter hwefelsäure oder Salzsäure versetzt. Die Reaction geht ziemlich energisch n Statten. Es bildet sich bei Anwendung von Schwefelsäure eine in erschüssigem weinsauren Natron, sowie Alkalien mit rein gelber Farbe lösche Substanz. Sobald mehr von der Säure hinzugefügt wird, gesteht die ischung und wird rothbraun, indem alle Carbolsäure sich löst. Ein Tropfen eser dicklichen Flüssigkeit in vielem Wasser giebt demselben einen röthhen Farbstoff ab, während braune, in Alkohol ebenfalls mit rother Farbe sliche Flocken sich ausscheiden. — Auf Zusatz kaustischer oder kohlenurer Alkalien wird die Flüssigkeit rein gelblich grün, wenn die Flocken sgeschieden wurden, dagegen mittelgrün, selbst blaugrün, wenn sie mit fgelöst werden. — Der gut ausgewaschene braune Körper giebt für sich Alkalien wenig, aber rein blaues Pigment ab; der blaue Farbstoff wird rch viel Wasser nicht ausgefällt, auch nicht durch Weingeist (der sich bilnde Niederschlag ist metazinnsaures Natron). Er konnte bis jetzt noch cht für sich, sondern nur auf vegetabilischer Faser isolirt erhalten werden. — e grüne Färbung, welche die wässerige Lösung des rohen Farbstoffes durch fügen von Alkalien erhält, ist bedingt durch Gegenwart des blauen und nes gelben Pigmentes. Wird nämlich mit Oelbeizen behandelte Baumlle in die säurehaltige rothe Flüssigkeit gebracht, so färbt sie sich sehr sch orange; durch Alkalien wird das Tuch indessen, wie die Flüssigkeit, ün gefärbt; bringt man es nun in Wasser, so bleibt ein gegen Chlor und terchlorigsaure Alkalien fast vollkommen, gegen Licht ganz ächtes grünchiges Blau (*celeste*) auf dem Tuche zurück. Wolle und Seide absorbirt ch den gelben Farbstoff.

---

1) v. Gorup, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 2.
2) F. A. Flückiger, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 1.
3) Vergl. Wiesner, Zeitschrift des österreich. Apoth.-Vereins 1871 p. 499.
4) Armand Müller, Chem. Centralbl. 1872 p. 200; Dingl. Journ. CCIV 258.

[redacted]

H. Wichelhaus[1]) theilt die Ergebnisse seiner Versuche über die Oxydation des Phenols mit. Man nimmt allgemein an, dass es keine eigentlichen Oxydationsprodukte des Phenols gäbe, obgleich mancherlei Verbindungen des Phenols bekannt sind, welche sich nur durch Oxydation desselben deuten lassen. Zur Aufklärung dieses Gegenstandes suchte Verf. das Phenol durch Chromsäure zu oxydiren: 30 Grm. reines Phenol wurden in warmem Wasser gelöst, dann in einem grossen Kolben, der mit aufrechtstehendem Kühler versehen war, mit 75 Grm. Chromsäure versetzt, das Gemisch unter häufigem Umschütteln $^1/_2$ Stunde lang gekocht, und dann der Destillation unterworfen. Das übergehende Wasser war deutlich gelb gefärbt und gab beim Schütteln mit Aether ein Produkt ab, welches aus letzterem zunächst als dunkelrothe krystallinische Masse erhalten wurde. Nach dem Abpressen erhält man hieraus durch Sublimiren in gelinder Wärme prächtig rothe Nadeln von schwachem stechenden Geruch; Schmelzp. 71°; sie sind sehr flüchtig und lösen sich bereits in kaltem Wasser; noch leichter in Alkohol, Aether u. s. w. Die Analysen gaben zwar Zahlen für die Formel $C_{18}H_{16}O_4$, doch ist Verf. geneigt, anzunehmen, dass der Wasserstoff zu hoch genommen und die wahre Formel $C_{18}H_{14}O_4$ ist, weil sich dann die Entstehung der Substanz einfach durch folgende Gleichungen erklärt:



I. $C_6H_6O + O_2 = H_2O + C_6H_4O_2$ (Chinon).

II. $C_6H_4O_2 + 2C_6H_6O + O = C_{18}H_{14}O_4 + H_2O$.

Das rothe Produkt wäre demnach als eine Verbindung von Chinon und Phenol [redacted]

weisse Krystalle, die bei 39° schmolzen, also Phenol waren; bei Behandlung mit schwefliger Säure wurde Hydrochinon erhalten, Schmelzp. 165°. (Dies ist der Schmelzp., den Körner gefunden hat; im Lehrbuche von Kekulé ist ein irriger Schmelzp. 177,5° angegeben.) Durch eingreifende Reaction entstehen leicht Abkömmlinge des Phenols: so bei Einwirkung von Brom Dibromphenol, von Salpetersäure Dinitrophenol.

In der Sitzung der Chemischen Gesellschaft zu Zürich vom 27. Mai 1872 theilte E. Kopp[1]) die Resultate einer vergleichenden Untersuchung der isopurpursauren und purpursauren Salze[2]) mit. Die beste Ausbeute an isopurpursaurem Kali erhält man, wenn fein zerriebene Pikrinsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit der doppelten Menge Cyankalium und wenig Wasser unter zeitweisem Umrühren innig gemischt wird. Nach etwa einer halben Stunde setzt man mehr Wasser hinzu, erwärmt auf 40 bis 45°, lässt wieder erkalten, filtrirt, presst das isopurpursaure Salz ab und reinigt nach dem von Hlasiwetz angegebenen Verfahren. Vortheilhafter noch ist es, statt freier Pikrinsäure das Ammonsalz derselben auf Cyankalium einwirken zu lassen. Zum Färben von Seide und Wolle mit isopurpursauren Salzen werden mit dem besten Erfolge die Murexid-Methoden, d. h. Quecksilber und Bleisalze als Beizen, angewendet. Die Nüancen sind aber sehr verschieden von den mit purpursauren Salzen (Murexid) erzeugten; sie zeigen auch gegen mehrere Reagentien ein ganz anderes Verhalten. Die Murexid-Quecksilber-Farben sind prachtvoll purpurroth mit einem ins Violett ziehenden, carmoisinrothen Stich; die Isopurpur-Quecksilber-Farben sind ebenfalls purpurroth, aber mit orangebräunlichem Stich; sie widerstehen nicht nur dem Sonnenlichte, sondern auch der schwefligen Säure, welche das Murexid schnell zerstört. Murexid-Zink färbt Seide sehr schön gelb; isopurpursaures Zink giebt dunkelroth bräunliche Nüancen. Murexid-Farben werden durch Säuren und Alkalien zerstört, während Isopurpursäure-Farben nur ins Gelbliche gezogen werden. Auch in ihrem chemischen Verhalten zeigen purpur- und isopurpursaure Salze grosse Differenzen. Die ersteren sind nicht explosiv; ihre ein wenig concentrirten Lösungen werden durch Salzsäure ganz entfärbt; nach einiger Zeit sondern sich Krystallblättchen von Dialuramid ab. Salpetersäure entfärbt unter Bildung von Alloxan; mit Natronlauge geht die Purpurfarbe zuerst in Blauviolett über; später, besonders beim Erwärmen, tritt Entfärbung ein. Die isopurpursauren Alkalien verpuffen alle, manche sehr heftig; ihre Lösungen verlieren auf Zusatz von Salzsäure die rothe Nüance, bleiben aber undurchsichtig, gelbbraun gefärbt; später setzen sich amorphe, braune Flocken ab. Salpetersäure verändert die Farbe in Orangegelb; Natronlauge bringt zuerst eine braunviolette Färbung hervor, beim Erwärmen unter Ammoniak-Entwickelung eine dunkel gelbbraune. Auch Ammoniak zersetzt die isopurpursauren Salze, aber viel langsamer als die kaustischen Alkalien.

---

1) E. Kopp, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 644; Polyt. Centralbl. 1872 p. 1101; Chem. Centralbl. 1872 p. 588; Deutsche Industrieztg. 1872 p. 316; Chemic. News 1872 Nr. 668 p. 130.

2) Jahresbericht 1861 p. 536; 1867 p. 607 und 624; 1868 p. 661.

[redacted]

Isopurpursaures Ammon wird durch Schwefelwasserstoff reducirt; es scheidet sich Schwefel ab, die Lösung wird gelbroth, an der Luft bald missfarbig. Es ist unzweifelhaft, dass die Constitution der isopurpursauren Salze von der purpursauren total verschieden ist. Die Zersetzungsprodukte der Isopurpursäure behalten den Farbstoffcharacter und färben Wolle und Seide ungefähr wie die Anilinbraune (Vesuvian, Bismarckbraun).

R. J. Dale und C. Schorlemmer[1]) setzten ihre Mittheilungen über Aurin[2]) fort. Zur Darstellung des reinen Aurins löst man das im Handel vorkommende Produkt in heissem Alkohol und setzt zu der concentrirten Lösung weingeistiges Ammoniak. Eine in Weingeist unlösliche, krystallinische Verbindung von Aurin und Ammoniak scheidet sich aus, während die anderen im Rohprodukt enthaltenen Körper in Lösung bleiben. Der Niederschlag wird vermittelst der Bunsen'schen Filtrirpumpe mit Weingeist gewaschen. Der Luft ausgesetzt, dunstet aus dieser Verbindung fortwährend Ammoniak ab, und zuletzt bleibt reines Aurin zurück, welches man natürlich rascher erhält, wenn man den Körper mit verdünnter Essigsäure behandelt. In ihrer letzten Abhandlung haben die Verf. Analysen des aus Essigsäure krystallisirten Aurins mitgetheilt. Die daraus berechneten Formeln bedürfen jedoch einer Berichtigung. Die so erhaltenen Präparate halten selbst bei höherer Temperatur hartnäckig Wasser und Essigsäure zurück. Dieselbe Thatsache wurde von H. Fresenius[3]) beobachtet. Aus heisser concentrirter Salzsäure krystallisirt das Aurin in haarförmigen, rothen Nadeln, welche, bei 100° getrocknet, noch Salzsäure enthalten, und selbst wenn man verdünnte Auf-

[redacted]

und Wolle einen rötheren Ton färbt, als das gelbe Corallin. Auch diesen Körper haben die Verf. in schönen Krystallen erhalten.

H. Fresenius,[1]) den wir bereits im vorigen Jahre eine vorläufige Notiz über das Corallin[2]) verdanken, hat nun eine (im Kolbe'schen Laboratorium in Leipzig ausgeführte) vortreffliche Arbeit über diesen Stoff veröffentlicht, die wir bei der Wichtigkeit des Gegenstandes im ausführlichen Auszuge mittheilen.[3]) Im Jahre 1834 stellte Runge, bei Gelegenheit einer grösseren Arbeit über den Steinkohlentheer, aus diesem einen neuen Körper dar, welchen er Rosolsäure nannte. Er selbst sagt darüber Folgendes[4]): „Die Rosolsäure ist ein Erzeugniss der chemischen Zerlegungsweise des Steinkohlenöls und darum um so merkwürdiger, dass sie sich wie ein wirkliches Pigment verhält. Sie giebt nämlich mit den geeigneten Beizen rothe Farben und Lacke, die an Schönheit denen aus Safflor, Cochenille und Krapp an die Seite gestellt werden können. — Die Rosolsäure ist eine harzige Masse, die sich pulvern lässt und eine schöne, orangegelbe Farbe besitzt." Runge hat seinen neuen Körper trotz der interessanten Eigenschaften, welche er ihm zuschreibt, nicht weiter untersucht und nicht einmal analysirt, wenigstens hat er später nie wieder etwas über diesen Gegenstand veröffentlicht. Schon die nächsten Bearbeiter des neuen Farbstoffes wiesen nach, dass Runge's Angaben zum grossen Theil unrichtig sind, namentlich dass die Rosolsäure keine beständigen Farben und Lacke liefert. S. Tschelnitz[5]) hat 1857, wie Ang. Smith[6]) im Jahre darauf, die Bildung von Rosolsäure aus Steinkohlentheer bei Gegenwart von Kalk unter dem Einfluss der Wärme beobachtet. Da Smith die Bildung des Farbstoffes dem oxydirenden Einflusse der Luft zuschrieb, so erhitzte er, um rascher zum Ziele zu gelangen, rohes Phenol mit Soda und Braunstein und erhielt auch wirklich Rosolsäure. Die Eigenschaften beschreibt er ebenso wie Tschelnitz. „Die Substanz ist ein Harz von der empirischen Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_3$, schmilzt in der Wärme, ist leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Die Lösungen werden durch Zusatz von Alkalien und kohlensauren Alkalien prachtvoll roth gefärbt. Die Verbindungen der Rosolsäure mit Kalk, Kali, Natron, Ammoniak etc. lösen sich in Wasser mit schön rother Farbe." Auch Hugo Müller[7]) bestätigt im Allgemeinen diese

1) H. Fresenius, Journ. f. pract. Chemie V p. 184—206 (im gedrängten Auszuge Monit. scientif. 1872 Nr. 365 p. 371 et 372; Bullet. de la soc. chim. 1871 Oct.—Dec. p. 375; Polyt. Centralbl. 1872 p. 732; Chem. Centralbl. 1872 p. 299).

2) Jahresbericht 1871 p. 786.

3) Da unlängst von Alfraise bestimmt ausgesprochen worden ist, dass der von Kolbe und Schmitt entdeckte (aus Phenol mit Schwefelsäure und Oxalsäure dargestellte) Farbstoff mit Runge's Rosolsäure nicht identisch sei, so nennt der Verf. in obiger Abhandlung den Kolbe-Schmitt'schen Farbstoff Corallin, welchen Namen er im Handel und der Industrie bereits führt.

4) Poggend. Ann. (18

5) Jahresbericht 1857

6) Jahresbericht 185

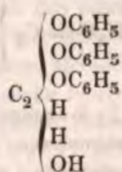
7) Jahres

[redacted]

Angaben, nur führten seine Analysen zu der Formel $C_{22}H_{22}O_4$. Dusart[1]) fügte den bekannten Thatsachen die neue hinzu, dass bei der Destillation von Rosolsäure mit überschüssigem Kalk, Kali oder Natron Carbolsäure regenerirt wird, und gab als empirische Zusammensetzung $C_6H_6O_2$ an. Jourdin[2]) fand, dass sich beim Erhitzen von Phenol mit Quecksilberoxyd und Soda auf 150°, oder auch mit Quecksilberchlorid, leicht Rosolsäure bilde, seine Formel $C_{12}H_{12}O_3$ stimmt mit der von Ang. Smith überein. Schützenberger und Sengenwald[3]) stellten durch Erhitzen der Substitutionsprodukte, welche sie bei der Einwirkung von Chlorjod auf Phenol erhalten hatten, ebenfalls Rosolsäure dar, dagegen kann der von F. Fol[4]) durch Oxydation von Phenol mittelst Arsensäure erhaltene, und von ihm Xanthophensäure genannte Farbstoff nicht hierher gerechnet werden, da seine Eigenschaften von denen der Rosolsäure vielfach abweichen.

Ein von allen vorerwähnten Darstellungsweisen, welche sämmtlich auf einer mehr oder weniger directen Oxydation von Phenol beruhen, völlig verschiedenes Verfahren zur Bereitung eines rothen Farbstoffes, des Corallins, fanden 1859 Kolbe und Schmitt,[5]) als sie Versuche über die Umwandlung des Phenols in Salicylsäure anstellten. Ihre Methode hat schon deshalb eine hervorragende Bedeutung, weil sie diejenige ist, nach welcher das Corallin gegenwärtig im Grossen dargestellt wird. Sie besteht darin, dass man eine Mischung von 1 Thl. Oxalsäure, $1^1/_2$ Thln. Phenol und 2 Thln. concentirter Schwefelsäure 5—6 Stunden lang auf 140°—150° erhitzt und die entstandene dunkle, zähflüssige Masse in viel Wasser giesst, wodurch sich das [redacted]

ubstanz, welche sich in Alkalien löst und von Säuren wieder ausgefällt wird. ıre alkalische Lösung färbt sich an der Luft allmählich roth; auf Zusatz ɔn Ferridcyankalium tritt die Rothfärbung sofort ein.“ Andere ebenfalls icht auf einer Oxydation des Phenols beruhende Bildungsweisen rother Farbоffe wurden noch angegeben von Monnet[1]): Erhitzen von Phenolsulfoiure mit Jodamyl auf 130°, ferner von Perkin und Duppa[2]): Erhitzen ɔn Phenol mit Bromessigsäure auf 120° oder Erhitzen einer Mischung von od und Phenol mit Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure; od und Phenol allein lieferten nur ein schwarzes jodhaltiges Produkt, welches it Rosolsäure durchaus keine Aehnlichkeit hat. Körner[3]) giebt an, dass ei längerem Erhitzen von Monobromphenol mit alkoholischer Kalilauge auf 60°—180° sich rosolsaures Kali bilde. Sogar durch Erhitzen von Phenollfosäure mit Zink bis gegen 150° soll nach Binder[4]) ein Körper entehen, der in den meisten Eigenschaften mit Rosolsäure übereinstimmt. mfassende Untersuchungen über Corallin haben in neuerer Zeit Caro und Vanklyn[5]) und später Caro[6]) allein angestellt. Diese beiden Chemiker ınden, dass durch Kochen von Diazorosanilin, welches sie durch Behandeln iner sauren Rosanilinsalzlösung mit salpetrigsaurem Kali darstellten, mit alzsäure und Wasser, unter Entwickelung grosser Mengen Stickstoff, ein örper entsteht, der in allen wesentlichen Eigenschaften mit dem von Kolbe nd Schmitt dargestellten Farbstoffe übereinstimmt, und den sie deshalb ls Corallin ansprachen. Nur das Dunklerwerden der alkalischen Lösung uf Zusatz von Ferridcyankalium beobachteten Caro und Wanklyn bei ihrem örper nicht, sie erklären dies daraus, dass Kolbe-Schmitt's Farbstoff eben Corallin auch noch Leukocorallin (das aus Corallin durch Behandlung iit Essigsäure und Eisenfeilspänen entstehende weisse Reductionsprodukt) nthalte, welches durch Ferridcyankalium zu Corallin oxydirt werde. Die eschriebene interessante Entstehungsweise des Farbstoffes veranlasste Caro nd Wanklyn den ersten Versuch zu machen, eine rationelle Formel für enselben aufzustellen, nämlich:

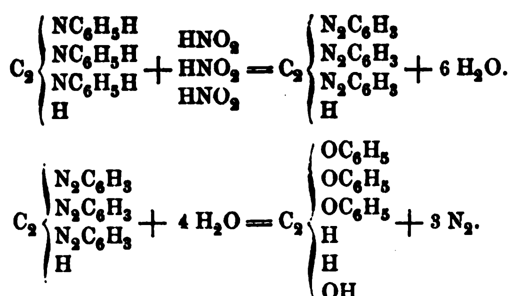


$$C_2\left\{\begin{array}{l} OC_6H_5 \\ OC_6H_5 \\ OC_6H_5 \\ H \\ H \\ OH \end{array}\right.$$

Es wäre danach als ein Aethylwasserstoff anzusehen, in welchem drei Vasserstoffatome durch die Gruppe OC_6H_5 und 1 Wasserstoffatom durch die ɾruppe OH ersetzt sind; die Entstehung aus dem Rosanilin liesse sich durch ie folgende Gleichung darstellen:

---

1) Jahresbericht 1866 p. 572.
2) Jahresbericht 1866 p. 572.
3) Annal. der Chemie und Pharm. CXXXVII p. 203.
4) Jahresbericht 1862 p. 584.
5) Jahresbericht 1866 p. 571.
6) Phil. Magazine XXX p. 217.



$$C_2\begin{cases}NC_6H_5H\\NC_6H_5H\\NC_6H_5H\\H\end{cases} + \begin{matrix}HNO_2\\HNO_2\\HNO_2\end{matrix} = C_2\begin{cases}N_2C_6H_3\\N_2C_6H_3\\N_2C_6H_3\\H\end{cases} + 6\,H_2O.$$

$$C_2\begin{cases}N_2C_6H_3\\N_2C_6H_3\\N_2C_6H_3\\H\end{cases} + 4\,H_2O = C_2\begin{cases}OC_6H_5\\OC_6H_5\\OC_6H_5\\H\\H\\OH\end{cases} + 3\,N_2.$$

Leider haben Caro und Wanklyn ihre Formel nicht durch An
erhärtet, sondern nur einen einzigen quantitativen Versuch zur Unterstü
ihrer theoretischen Ausführung mitgetheilt. Es ist der folgende: „Ei
wogene Menge Rosanilin wurde mit salpetrigsaurem Kali behandelt b
Reaction beendigt war und die zur Ueberführung des Rosanilins in di
verbindung verbrauchte Menge salpetrigsauren Kali's bestimmt. Ein M
Rosanilin verbrauchte 3 Moleküle salpetriger Säure. Das beim Koch
Azoverbindung mit Salzsäure und Wasser entweichende Stickgas wur
messen. Das Resultat war, dass ein Molekül Rosanilin nach der Ueberfü
in die Azoverbindung sechs Atome Stickgas lieferte." Dieser Versu
weist für die Formel des erhaltenen Produktes eigentlich sehr wenig
kann, auf die von ihm gelieferten Thatsachen gestützt, gerade so gut

[redacted]

an Corallin, bei reinem Cresol dagegen nur eine bedeutende Gasentwickelung, aber nicht eine Spur des Farbstoffes. Die letzten Veröffentlichungen endlich über Corallin rühren von R. S. Dale und Schorlemmer[1]) her. Diese beiden Chemiker haben aus dem im Handel vorkommenden Aurin den Farbstoff in krystallisirtem Zustande dargestellt und die Eigenschaften sowie verschiedene Reactionen des krystallisirten Körpers beschrieben; aus ihren Analysen berechnen sie die Formel $C_{20}H_{14}O_3$.

Obgleich, wie man aus vorstehendem kurzen Ueberblick über die Geschichte der Rosolsäure und des Corrallins ersieht, schon viel über diese Farbstoffe gearbeitet worden ist, so ist doch ihre Constitution noch ganz unbekannt, sogar die empirische Zusammensetzung nicht einmal festgestellt, und die von mancher Seite ausgesprochenen Zweifel, ob wohl alle die verschiedenen, nach so differenten Methoden dargestellten Körper, denen man, weil sie in ihrer äusseren harzartigen Form sich gleichen und sich in Alkalien mit rother Farber lösen, lange Zeit den gemeinschaftlichen Namen Rosolsäure beigelegt hat, wirklich identisch seien, erscheinen wohl begründet, besonders wenn man die von den verschiedenen Chemikern für ihre Farbstoffe aufgestellten Formeln ansieht.

$C_{12}H_{12}O_3$ (A. Smith und Jourdin).
$C_{23}H_{22}O_4$ (H. Müller).
$C_6H_6O_2$ (Dusart).
$C_{10}H_8O_2$ (Kolbe und Schmitt).
$C_{20}H_{16}O_3$ (Caro und Wanklyn).
$C_{20}H_{14}O_3$ (Dale und Schorlemmer).

Die ersten fünf Formeln sind Ergebnisse von Analysen, zu denen nicht krystallisirte Substanz, von deren Reinheit man also keinen Beweis hatte, gedient hat, es erschien deshalb von Interesse, die über Corallin und Rosolsäure vorliegenden, sich vielfach widersprechenden Angaben einer Revision zu unterwerfen, zu versuchen, ob sich die Farbstoffe in krystallisirtem, also reinem Zustande erhalten lassen, und mit den reinen Substanzen dann Analysen und Versuche zur Aufklärung der Constitution anzustellen, namentlich aber zu prüfen, ob die nach verschiedenen Methoden erhaltenen Farbstoffe identisch sind oder nicht. Zu diesem Zwecke führte der Verf. zunächst vielfache Versuche aus über die Darstellung von Farbstoffen aus Phenol und ähnlichen Körpern nach der Kolbe-Schmitt'schen und nach anderen Methoden, sowie aus Rosanilin nach dem Caro-Wanklyn'schen Verfahren; dann beschäftigte sich derselbe damit, ein gutes Reinigungsverfahren zu ermitteln, um die erhaltenen Körper wo möglich krystallisirt zu bekommen, und endlich, nachdem ihm dies gelungen, suchte er die Frage über die Identität oder Nichtidentität der verschiedenen „Rosolsäure“ genannten Körper zu entscheiden.

α) Darstellung rother Farbstoffe aus Phenol, Anisol und Phenetol. Kolbe und Schmitt hatten zu ihren Versuchen ziemlich unreines, nicht krystallisirtes Phenol, sog. Carbolsäure, verwandt; seitdem hat man gelernt, Phenol

1) Jahresbericht 1871 p. 7

im Grossen krystallisirt und ganz farblos darzustellen, bediente sich der Verf. nur dieses reinen Materials. Zunächst handelte es sich darum, die günstigsten Bedingungen für die Bildung des Farbstoffes aus Phenol, Schwefelsäure und Oxalsäure zu ermitteln, dann wurden auch Versuche darüber angestellt, ob sich der Farbstoff aus Phenol auf andere Weise erhalten lasse, einestheils, um den Vorgang bei seiner Bildung nach dem Kolbe-Schmitt'schen Verfahren aufzuklären, anderentheils auch im Hinblick auf die fabrikmässige Darstellung, und zwar richtete er in Bezug auf die zweite Frage sein Augenmerk hauptsächlich darauf, ob sich nicht die theuere Oxalsäure durch andere Agentien ersetzen lasse. Wir übergehen die zahlreichen quantitativen Versuche, welche angestellt wurden, um zu ermitteln welche Verhältnisse von Phenol, Oxalsäure und Schwefelsäure die grösste Ausbeute an Farbstoff liefern, und theilen nur das Resultat derselben mit, welches die schon von Kolbe und Schmitt angegebenen Mengenverhältnisse bestätigt:

1 Gewichtstheil krystallisirter Oxalsäure,
$1^1/_2$ Gewichtstheile krystallisirten farblosen Phenols und
2 Gewichtstheile englischer Schwefelsäure

lieferten (5—6 Stunden lang mit aufsteigendem Kühler im Oelbade auf 140°—150° C. erhitzt) die höchste Ausbeute. Die vielfachen Darstellungen, welche genau nach diesen Verhältnissen vorgenommen wurden, lieferten sehr übereinstimmend Mengen des Farbstoffes, welche stets 16—17 Proc. von dem angewandten Gewicht Phenol entsprachen, so gaben beispielsweise 5000 [redacted]

Zur Lösung dieser Frage fing Verf. zunächst die Gase auf, welche bei der Darstellung des Corallins nach dem Kolbe-Schmitt'schen Verfahren sich in reichlicher Menge entwickeln; er fand, dass bei weitem der grösste Theil derselben von Kalilauge absorbirt wurde, woraus zu schliessen war, dass die nascirende Kohlensäure bei der Bildung des Farbstoffes nicht mitwirke. Und in der That bestätigte sich dies vollständig durch mehrere Versuche, denn weder als Verf. in auf 140°—150° erwärmte Phenolsulfosäure einen starken Strom getrockneter Kohlensäure einleitete, noch auch, als er in auf 140°—150° erwärmter Phenolsulfosäure aus Schwefelsäure und fein gepulvertem kohlensaurem Kalk (sobald die Kohlensäureentwickelung aufhörte, wurde stets neuer kohlensaurer Kalk zugefügt) nascirende Kohlensäure entwickelte, konnte Verf. irgend greifbare Quantitäten eines Farbstoffes erhalten. Allerdings röthete in beiden Fällen die Flüssigkeit schwach, allein auch bei noch so lange fortgesetzter Einwirkung nahm, weder im einen noch im anderen Falle, die Rothfärbung erheblich zu. (Bekanntlich färbt sich Phenolsulfosäure, ja schon Phenol, beim Stehen unter dem Einfluss des Lichtes allmählich roth und die bei den eben beschriebenen Versuchen beobachtete Röthung war durchaus nicht intensiver als die beim Stehen eintretende. Es blieb also kein Zweifel, das wirksame Agens musste das nascirende Kohlenoxyd sein, wohl in Verbindung mit dem Wasser entziehenden Einfluss der Schwefelsäure).

Von dieser Ansicht ausgehend stellte der Verf. die folgenden Versuche an, welche die gemachte Voraussetzung auch vollkommen bestätigen.

1) 2 Gewichtstheile englischer Schwefelsäure und $1^1/_2$ Gewichtstheile reinen Phenols wurden mit aufsteigendem Kühler im Paraffinbade auf 140° bis 150° erwärmt, während aus einer Trichterröhre mit Glashahn, welche bis beinahe auf den Boden des Digestions-Gefässes reichte, Ameisensäure in die Mischung eintrat. Schon die ersten Tropfen Ameisensäure färbten die Flüssigkeit intensiv roth, bei grösserem Zusatz fand eine lebhafte Einwirkung statt, die Rothfärbung nahm rasch an Intensität zu, während allerdings ein Theil des Kohlenoxyds entwich, und nach zehnstündiger Dauer des Versuchs war die Mischung, gerade wie bei der Behandlung von Phenolsulfosäure mit Oxalsäure, ganz dunkel, undurchsichtig und sehr zähflüssig geworden. Beim Eintragen in heisses Wasser schied sich der Farbstoff in Form eines Harzkuchens und begabt mit den Eigenschaften des Kolbe-Schmitt'schen Farbstoffes aus.

2) Phenolsulfosäure wurde mit Milchsäure in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler digerirt, in der Kälte fand keine Einwirkung statt, wohl aber beim Erhitzen bis auf 110°—120°, die Masse färbte sich sogleich dunkel (nicht erst roth) und wurde sehr bald ganz dunkelbraun und dickflüssig; beim Eintragen in heisses Wasser bildete sich eine schwarzgrüne Lösung und es schied sich ein schwarzes Harz ab, welches sich zwar auch in Alkalien mit rother oder rothbrauner Farbe (in Ammon mit rother, in Kalilauge und Natronlauge mit ro[illegible] sonst in mancher Hinsicht von dem Kolbe-S[illegible]cheidet. Da Verf. voraussetzte [illegible]

[redacted]

grösste Theil des Farbstoffes wieder zerstört worden sei, wiederholte er den Versuch noch mehrmals, es wollte aber nicht gelingen, bessere Resultate zu erlangen; unter 110° findet keine Einwirkung statt und bei 110° verlief die Reaction jedesmal wie angegeben.

3) Phenolsulfosäure wurde mit entwässertem Ferrocyankalium in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler erhitzt, bei 150°—160° fand lebhafte Einwirkung statt, das Produkt wurde in Wasser eingetragen. Es schied sich eine nicht sehr erhebliche Menge einer harzartigen Masse mit den Eigenschaften des Kolbe-Schmitt'schen Farbstoffes aus.

Wie aus dem historischen Theile der Arbeit des Verf.'s hervorgeht, sind im Laufe der Zeit zahlreiche Methoden veröffentlicht worden, aus Phenol rothe Farbstoffe zu erzeugen. Es erschien von Interesse, die hauptsächlichsten derselben einer Prüfung zu unterwerfen, theils weil die vorhandenen Angaben älteren Datums und grossentheils fragmentarischer Natur sind, theils um zu erfahren, ob nicht eine der anderen Methoden eine bessere Ausbeute an Farbstoff liefere, als die Kolbe-Schmitt'sche. Die in dieser Richtung angestellten Versuche führten zu dem Resultate, dass nur durch langes Digeriren von Phenol mit Kalkmilch an einem warmen Orte eine Ausbeute erzielt wird, die der beim Kolbe-Schmitt'schen Verfahren erhaltenen nahe kommt. Bezüglich der übrigen Methoden kann der Verf. Caro's Angaben bestätigen. Zwei Darstellungsweisen hat Caro bei seinen Versuchen unberücksichtigt gelassen und der Verf. theilt deshalb seine Beobachtungen darüber mit:

[redacted]

Lösung gereinigt, dann getrocknet und bis zum Schmelzen im Luftbade (auf 156°) erhitzt worden, die geschmolzene Masse wurde im Platinschiffchen unter Anwendung eines Stromes von getrocknetem Sauerstoffgas verbrannt.

1) Corallin. I. 0,1970 Grm. Substanz lieferten 0,5114 Grm. CO_2 entspr. 0,1395 Grm. C = 70,70 Proc. und 0,0845 Grm. H_2O entspr. 0,0094 Grm. H = 4,76 Proc.

II 0,2725 Grm. Substanz lieferten 0,7089 Grm. CO_2 entspr. 0,1934 Grm. C = 70,94 Proc. und 0,1154 Grm. H_2O entspr. 0,0128 Grm. H = 4,70 Proc.

2) Phenotolfarbstoff. III. 0,1953 Grm. Substanz lieferten 0,5075 Grm. CO_2 entspr. 0,1384 Grm. C = 70,87 Proc. und 0,0857 Grm. H_2O entspr. 0,0095 Grm. H = 4,87 Proc.

	I.	II.	III.
C	70,09	70,94	70,87
H	4,76	4,70	4,87
O	24,45	24,36	24,26
	100,00	100,00	100,00

Verf. berechnet aus diesen Zahlen keine Formel, weil sie nicht mit krystallisirter Substanz erhalten sind.

β) Darstellung des rothen Farbstoffes aus Rosanilin nach Caro's Methode. Löst man Rosanilin oder Fuchsin (essigsaures oder salzsaures Rosanilin) in Wasser und so viel Salzsäure, dass das drei Moleküle HCl enthaltende Rosanilinsalz entsteht, und fügt man dieser Lösung so lange fein gepulvertes salpetrigsaures Kali hinzu, bis der Geruch nach salpetriger Säure auch nach dem Umschütteln nicht mehr verschwindet, so ist das Rosanilin in eine Azoverbindung übergeführt, die sich beim Kochen mit mehr Wasser und Salzsäure in einen rothen Farbstoff, welcher sich flockig ausscheidet und zu einem grün goldglänzenden Harze zusammenschmilzt, und in Stickstoff, der sich reichlich entbindet, spaltet. Wichtig wäre es gewesen, die entstehende Azoverbindung des Rosanilins zu isoliren, aber dies wollte dem Verf. auf keine Weise gelingen. Auch als er mit einer concentrirten Lösung von Kaliumbichromat versetzte, (wie Caro für Azoverbindungen vorgeschlagen hat), erhielt Verf. zwar einen krystallinischen Niederschlag, der höchst explosive Eigenschaften zeigte, sich dem Beobachter aber so zu sagen unter den Händen versetzt.

γ) Reinigen des Rohcorallines. Nachdem Verf. vermittelst der so beschriebenen Methoden die verschiedenen Farbstoffe dargestellt hatte, machte er es sich zur Aufgabe, ein Verfahren aufzufinden, diese Körper in reinen, wo möglich krystallisirten Zustand überzuführen. Seine Absicht war es, dann ihre Zusammensetzung festzustellen und sie überhaupt einer genaueren Vergleichung zu unterwerfen. Leider muste er auf dies Vorhaben in seinem ganzen Umfange verzichten, da diese Farbstoffe nur auf sehr mühsame Weise zu reinigen sind, und man schliesslich nur äusserst wenig krystallisirte Substanz erhält. Von der Mehrzahl der Farbstoffe reichte die Menge des Materials nicht aus, um dem Reinigungsverfahren mit Aussicht auf Erfolg unterworfen zu werden, er beschränkte sich daher darauf, die beiden wichtigsten dieser vielen Farbstoffe, den Kolbe-Schmitt'schen und den Caro-Wanklyn'schen, in krystallisirtem Zustande darzustellen und zu vergleichen.

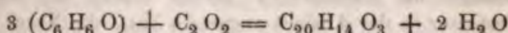
Die durch 5 — 6 stündiges Erhi[illegible] und

intensiv rothe Lösung mehr entsteht), filtrirt, und das Filtrat mit
Salmiak versetzt. Unter gelinder Ammoniakentwickelung sch
prachtvoll carminrother Niederschlag aus, der wechselnde
Magnesia enthält. Er wird auf einem Filter gesammelt, ve
Wasserluftpumpe von der Flüssigkeit befreit und mit geringen M
concentrirten Lösung von Salmiak in Wasser gewaschen. Nach
(mindestens dreimaliger) Wiederholung dieses Verfahrens erh
Magnesianiederschlag rein. Als Kriterium für die Reinheit diente
mit Ferridcyankalium (eine alkalische Lösung des rohen Coralli
auf Zusatzt von Ferridcyankalium dunkler, während bei dem rei
eine dunklere Färbung nicht eintritt.) Zersetzt man die so er
Magnesiaverbindung mit Salzsäure, so nimmt das sich ausscheide
bereits eine, wenn auch undeutliche Krystallform an. Durch Um
aus Alkohol oder Eisessig erhält man es in schön ausgebildeten

Verwendet man zur Darstellung des Caro-Wanklyn
stoffes ganz reines Rosanilin oder Fuchsin, so scheidet sich ein g
des entstehenden Productes beim Abkühlen der Flüssigkeit, wel
Zersetzung der Azoverbindung gekocht hat, in gut ausgebildete
aus, welche denen des aus Alkohol krystallisirten Corallins äh
Diese Krystalle sonderte man mechanisch von der grossen Ma
förmig ausgeschiedenen Farbstoffes und verwandte sie zur Ana
stimmung des Schmelzpunktes.

Der Kolbe-Schmitt'sche Farbstoff krystallisi
Zustande aus Alkohol in langen, fadenförmigen, in einande
scharlachrothen Nadeln von grossem Glanze. Verfasser hat bisher

In ihrer letzten Veröffentlichung[1]) haben Dale und Schorlemmer auf diese Beziehung der beiden Formeln aufmerksam gemacht und sie dadurch zu erklären gesucht, dass sie annehmen, die analysirte Substanz habe noch Krystallwasser enthalten, während die von ihnen analysirte (bei 200° getrocknete) keins mehr enthalten habe. Bevor nicht die nöthigen Krystallwasserbestimmungen, die gegenwärtig noch fehlen, gemacht sind, muss diese Ansicht der Herren Dale und Schorlemmer als eine Hypothese angesehen werden, die allerdings die Bildung des Farbstoffes auf eine einfache Reaction zurückführen würde, welche Dale und Schorlemmer durch die Gleichung



$$3\,(C_6H_6O) + C_2O_2 = C_{20}H_{14}O_3 + 2\,H_2O$$

interpretiren. Verfasser weist jedoch auf einen Punkt hin, in welchem sich der von Dale und Schorlemmer untersuchte Farbstoff sehr wesentlich von dem von ihm untersuchten unterscheidet; die beiden genannten Chemiker geben nämlich an, dass ihre Substanz bis auf 200° erhitzt werden kann, ohne zu schmelzen, während des Verfassers Substanz, wie angegeben, bei 156° schmilzt. Diese Verschiedenheit erweckt Zweifel, ob Dale und Schorlemmer dieselbe Substanz in Händen gehabt haben, wie der Verf.

Das Corallin löst sich in kaltem Wasser nur wenig, mehr in heissem, mit gelber Farbe; fügt man aber ein Alkali, Ammoniak oder eine alkalische Erde in freiem Zustande oder an Kohlensäure gebunden hinzu, so nimmt die Lösung eine prachtvoll purpurrothe Farbe an und ist im Stande, noch grössere Mengen des Farbstoffes aufzulösen. Alkalische Lösungen des nicht gereinigten Farbstoffes werden durch Zusatz von Ferridcyankaliumlösung dunkler gefärbt. Caro und Wanklyn schreiben dies auf Rechnung beigemengten Leukocorallins, welches durch genanntes Agens in Corallin übergeführt werde. Verfasser muss hierzu bemerken, dass diese Schlussfolgerung nicht nothwendig zu sein scheint, da auch Phenol in alkalischer Lösung durch Zusatz von Ferridcyankalium dunkel gefärbt wird; es könnte also diese dunklere Färbung eben so gut von noch beigemengtem Phenol herrühren. In Alkohol, besonders in siedendem, wie auch in Aether und Essigsäure löst sich der Körper leicht mit gelbbrauner bis dunkelrothbrauner Farbe, je nach der Concentration der Lösung; auch in Phenol ist er ziemlich löslich und zwar mit rother bis rothbrauner Farbe, Chloroform und Benzol lösen nur siedend geringe Quantitäten des Farbstoffes, in Schwefelkohlenstoff ist er ganz unlöslich.

Der Caro-Wanklyn'sche Farbstoff sieht, besonders krystallisirt, dem Kolbe-Schmitt'schen sehr ähnlich. Bis jetzt hat Verfasser noch keine zur Messung geeigneten Krystalle desselben erhalten. Der Schmelzpunkt der krystallisirten Substanz liegt bei 158° C. Die krystallisirte Substanz wurde analysirt. Aus den erhaltenen Zahlen berechnet sich die Formel $C_{26}H_{28}O_{10}$.

Wie man sieht, ist die Zusammensetzung des Caro-Wanklyn'schen Farbstoffes von der des Kolbe-Schmitt'schen ganz verschieden, die beiden

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 4, 971.

Körper sind somit nicht identisch. Das Verhalten beider Substanzen gegen Lösungsmittel ist allerdings analog, wie sie auch viele sonstige Aehnlichkeiten im äusseren Ansehen und in manchen Reactionen haben; nur durch diese „Aehnlichkeiten" ist es zu erklären, dass man die beiden Farbstoffe so lange für identisch angesehen hat. Als einen bemerkenswerthen Unterschied zwischen beiden Körpern hebt der Verfasser noch hervor, dass der aus Rosanilin erzeugte Farbstoff in alkoholischer Lösung durch Zusatz einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron nicht entfärbt wird, während dies bei dem aus Phenol erzeugten der Fall ist.

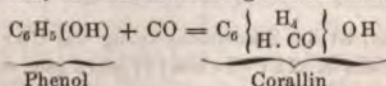
δ) *Constitution der Coralline.* [1]) Leider haben die vielen Versuche, welche der Verfasser in der Absicht angestellt hat, die Natur dieser Körper zu erforschen, bis jetzt noch nicht zum gewünschten Ziele geführt, und da Verfasser mithin in dieser Beziehung nicht viel Neues mit der nöthigen Begründung bringen kann, hält er es für richtiger, lediglich auf die in seiner vorläufigen Mittheilung angeführten Daten zu verweisen. Den Caro-Wanklyn'schen Farbstoff wird man, so lange seine Constitution noch nicht ermittelt ist, wohl am besten Pseudocorallin nennen.

Zum Schlusse stellt Fresenius die Resultate seiner Arbeit noch einmal kurz zusammenfassend dar: 1) Der nach dem Kolbe-Schmitt'schen Verfahren aus Oxalsäure, Schwefelsäure und Phenol dargestellte Farbstoff (Corallin) ist verschieden von dem nach dem Caro-Wanklyn'schen Verfahren aus Rosanilin erhaltenen (Pseudocorallin). 2) Das Pseudocorallin besitzt nicht die Zusammensetzung, welche Caro und Wanklyn ihm zuschreiben, sondern seine empirische Formel ist: $C_{26}H_{28}O_{10}$. 3) Nach der Kolbe-Schmitt'schen Methode lassen sich ebenso wie aus Phenol auch aus Phenetol und Anisol ähnliche rothe Farbstoffe darstellen. 4) Das mit der Phenolsulfosäure in Wirksamkeit tretende Agens bei der Bildung von Corallin (nach Kolbe und Schmitt) ist das nascirende Kohlenoxyd. 5) Es entsteht daher aus Phenolsulfosäure auch bei Behandlung mit Ameisensäure statt der Oxalsäure ein rother Farbstoff.

ε) *Naphtalinfarben.* Den früheren Mittheilungen C. Liebermann's [2]) über Naphtazarin, welchen später andere von de Aguiar u. A. G.

---

[1]) H. Kolbe äussert (Journ. f. pract. Chemie V p. 204.) seine Meinung über die chemische Constitution des Corallins folgendermaassen: Bringt man die von Fresenius gefundene procentische Zusammensetzung des reinen krystallisirten Corallins mit der Wahrnehmung in Verbindung, dass, wie es scheint, zu dessen Entstehung aus Phenol nascirendes Kohlenoxyd nothwendige Bedingung ist, so gewinnt dadurch die Vermuthung einigen Halt, das Corallin möge formylirtes Phenol, d. h. Phenol sein, in welchem ein Atom Formyl H . CO die Stelle von ein Atom Wasserstoff des Phenols einnimmt. Die Bildung des Formyls würde durch directe Vereinigung dieses einen Wasserstoffatoms mit nascirendem Kohlenoxyd unschwer zu erklären sein, und die Umwandlung also im Sinne folgender Gleichung geschehen:

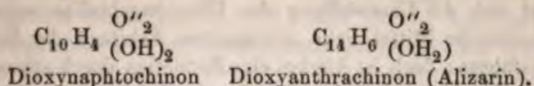


$$\underbrace{C_6H_5(OH)}_{\text{Phenol}} + CO = \underbrace{C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\H.CO\end{matrix}\right\}OH}_{\text{Corallin}}$$

Dieser Formel des Corallins entspricht die procentische Zusammensetzung.

[2]) *Jahresbericht* 1870 p. 591.

Bayer[1]) folgten, fügt C. Liebermann[2]) nun Nachstehendes zu: Das Naphtazarin steht zum Alizarin, mit welchem es verwechselt wurde, in naher Constitutionsbeziehung und kann, wie aus nachstehender Zusammenstellung der Formeln hervorgeht, als das Alizarin der Naphtalinreihe bezeichnet werden.



$$C_{10}H_4 \begin{matrix} O''_2 \\ (OH)_2 \end{matrix} \qquad C_{14}H_6 \begin{matrix} O''_2 \\ (OH_2) \end{matrix}$$

Dioxynaphtochinon   Dioxyanthrachinon (Alizarin).

Danach musste man einen nahen Zusammenhang des Naphtazarins mit der Chloroxynaphtalinsäure, $C_{10}H_4[(O_2)(OH)(Cl)$, vermuthen. Verfasser hoffte deshalb durch Verschmelzen mit Kali die letztere in ersteres überzuführen, der Versuch zeigte aber, dass man auf diesem Wege kein Naphtazarin erhält. Um einen Einblick in die Stellung der Hydroxyle zu erlangen, hat Verfasser das Naphtazarin mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht oxydirt. Es verwandelt sich dabei ganz in eine gelbe Krystallmasse, die aus der Oxalsäure in grossen Krystallen anschiesst. Daneben bildet sich eine kleine Menge einer gelben Nitroverbindung; Phtalsäure konnte nicht nachgewiesen werden. Hiernach scheinen die Hydroxyle dem einen, die Chinonsauerstoffe dem anderen Benzolringe des Naphtalins anzugehören, da man im Falle, dass beide an demselben Benzolringe befindlich wären, die Bildung von Phtalsäure erwarten sollte. Die Ausbeute an sublimirbarem Naphtazarin ist sehr mangelhaft; sie schwankt mit der Art des angewandten Dinitronaphtalins. Der Verfasser war damit beschäftigt, die verschiedenen Dinitronaphtaline getrennt in dieser Richtung zu untersuchen, da, wie es scheint, mehr Isomere in dieser Verbindung, als bisher bekannt sind, vorkommen. Da indess d'Aguiar und Bayer (a. a. O.) inzwischen dahin gehende Versuche veröffentlicht haben, so hat der Verfasser die Fortsetzung der Versuche in dieser Richtung unterlassen. Er hält es übrigens für das Wahrscheinlichste, dass ein Dinitronaphtalin 1 : 2 den Farbstoff liefert, indem er annimmt, dass es die Nitrogruppen sind, welche in die Chinongruppe übergehen. Die Entstehung des Naphtazarins nach Roussin's Verfahren[3]) scheint am Einfachsten in folgender Weise erklärt werden zu können. Das beim Eintragen in die heisse Schwefelsäure Wasserstoff und schweflige Säure entwickelnde Zink reducirt die Nitrogruppen. Diese Reduction geht nicht in allen Theilen des Gemisches gleich weit. Bis zur Amidgruppe scheint sie nicht zu gehen; hiergegen spricht nämlich der Umstand, dass Isodinitroanthrachinon, welches sich gegen Schwefelsäure ähnlich farbstoffbildend wie Dinitronaphtalin verhält, zu Diamidoanthrachinon reducirt, und mit Schwefelsäure erhitzt, keinen Farbstoff mehr giebt. Dass sich theilweise Imidgruppen bilden, deutet die in der Reactionsmasse leicht nachweisbare Anwesenheit von Ammoniaksalz an; dass auch Azogruppen entstehen, geht aus dem Auftreten von Stickstoff in den entweichenden Gasen

---

1) Jahresbericht 1871 p. 787.

2) C. Liebermann, Ann. der Chemie und Pharm. CLXII p. 328; Chem. Centralbl. 1872 p. 702.

3) Jahresbericht 1861 p. 544.

hervor, dessen Menge d'Aguiar und Bayer zu 8 Procent des im angewandten Dinitronaphtalin enthaltenen bestimmten. Endlich muss man wegen des geringen Zinkverbrauches annehmen, dass ein Theil nur bis zur Nitrosogruppe reducirt wird, welche leichter ausstossbar als die Nitrogruppe sein muss. Nach Persoz lässt sich die Umwandlung des Dinitronaphtalins sogar ohne Anwendung reducirender Mittel beim gesteigerten Erhitzen der Schwefelsäure (auf 300°) ausführen; doch ist hierbei eine Reduction durch schweflige Säure, welche sich aus der Oxydation eines Theiles der Substanz entwickeln könnte, nicht ausgeschlossen. Die Ersetzung der reducirten Stickstoffgruppen durch die Chinonsauerstoffe vollzieht sich, vorausgesetzt, dass die Stellung der Nitrogruppen der Chinonstellung entspricht, in derselben Weise, in welcher das Diimidonaphtol [1]) in Oxyimidonaphtol und Oxynaphtochinon übergeht. [2]) Gleichzeitig giebt die Schwefelsäure einen Theil ihres Sauerstoffes ab und damit zur Bildung von Dioxynaphtochinon nach folgender Gleichung Veranlassung: $C_{10}H_6 . O''_2 + 2\,SO_3 = C_{10}H_4 \begin{matrix} O''_2 \\ (OH)_2 \end{matrix} + 2\,SO_2$.

A. A. de Aguiar [3]) arbeitete über Nitronaphtalin [4]). Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtalin werden hauptsächlich 7 gut definirte nitrirte Producte gebildet, welche sich mit grösserer oder geringerer Mühe durch fractionirte Krystallisationen trennen lassen. Theoretisch sind es wohl nicht die einzigen dieser Classe, jedoch, da am leichtesten charakterisirbar, die bis jetzt am besten studirten Substitutionsproducte des Naphtalins. — Mononitronaphtalin, $C_{10}H_7(NO_2)$, erscheint aus Alkohol umkrystallisirt von eigenthümlichem unangenehmen Geruche, Schmelzp. 61 ° C. (also einige Grade höher als von den meisten Chemikern angegeben); krystallisirt aus conc. alkoholischen Lösungen recht gut, jedoch besser aus Eisessig. — Dinitronaphtalin. Die beiden isomeren Verbindungen, welche man erhält, wenn man 500 Gramm Salpetersäure auf etwa 150 — 160 Gramm des Naphtalins anwendet, lassen sich bekanntlich auf verschiedene Weise trennen, am besten aber durch Eisessig. Das staubtrockne Gemenge erhitzt man mit Essigsäure zum Kochen, decantirt nach kurzem Absetzen von dem Ungelösten, welches reines *α-Dinitronaphtalin*, $\alpha C_{10}H_6(NO_2)_2$, darstellt und am wenigsten löslich in diesem Mittel ist. Man wiederholt die Operation mit neuen Quantitäten Säure, bis aus diesen α-Dinitronaphtalin rein auskrystallisirt. Die aus den decantirten Flüssigkeiten krystallisirten Producte werden durch Erwärmen getrennt und nach einigen Fractionirungen erhält man *β-Dinitronaphtalin*, $\beta C_{10}H_6(NO_2)_2$, in grösseren rhomboidalen Krystallen von ausgezeichneter Reinheit. Etwas schwieriger gestaltet sich die Scheidung, wenn Trinitronaphtalin zugegen ist, da seine Löslichkeit sich der des β-Dinitronaphtalins sehr nähert und beide zusammen auskrystallisiren. α-Dinitronaphtalin

1) Vergl. Ann. der Chem. und Pharm. CXXXIV p. 375.

2) Vergl. Ann. der Chem. und Pharm. CLIV p. 303.

3) A. A. de Aguiar, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 370; Chem. Centralbl. 1872 p. 388; Chemic. News 1872 Nr. 655 p. 286.

4) M. Balló, Das Naphtalin und seine Derivate 1870 p. 23 und E. Beilstein und A. Kuhlberg, Jahresbericht 1871 p. 792.

krystallisirt in sechsseitigen Nadeln. Im reinen Zustande schmilzt es bei 216⁰, β-Dinitronaphtalin schmilzt bei 170⁰. — Trinitronaphtalin. Von den beiden isomeren Modificationen beschrieb Laurent eine und bestimmte deren Krystallform. Es ist dem Verfasser gelungen, eine andere abzuscheiden, vom Schmelzpunkt 122⁰ und grosser Löslichkeit in allen Mitteln; die Krystalle derselben scheinen zum monoklinischen Systeme, jedoch einer anderen Serie, wie die Laurent's, zu gehören; beide Modificationen werden bei der gewöhnlichen Einwirkung der Salpetersäure auf Naphtalin erhalten; es ist jedoch schwierig, dieselben rein abzuscheiden. Besser verfährt man, wenn man von dem dinitrirten α und β ausgeht, wie Verfasser es schon früher angeführt hat. Das α-Trinitronaphtalin, $\alpha C_{10}H_5(NO_2)_3$, kennzeichnet sich am besten durch seine Löslichkeit; Essigsäure und Alkohol lösen es in grossen Quantitäten auf. Aus letzterem krystallisirt es dann in sägeförmig geordneten Blättern; hierzu leistet Chloroform die besten Dienste, welches es gleich von dem sehr wenig löslichen β-Trinitronaphtalin scheidet; durch alkoholische Kalilauge wird seine Lösung roth gefärbt, welche Färbung beim Erhitzen dunkler wird. Ammoniak ruft dieselben Erscheinungen, jedoch nicht so energisch hervor als Kali. Trocken erhitzt detonirt es mit Hinterlassung eines kohligen Rückstandes und Auftreten von Untersalpetersäure. Conc. Schwefelsäure löst dieses Trinitronaphtalin bei 180⁰ unter Gelbfärbung der Flüssigkeit auf. Bei 200⁰ geht diese Farbe in Roth über, es entwickeln sich Gase, wie bei der Bildung des Naphtazarins. Setzt man diese Einwirkung bis 250⁰ fort, so dass durch Wasser kein Trinitronaphtalin gefällt wird, so erhält man beim Kochen mit Wasser einen rothbraunen Niederschlag unter einer röthlichen Flüssigkeit, welche durch Kalilauge ihre Farbe nicht verändert, während der Niederschlag sich etwas violet färbt. Es bildet sich also keine Spur von Naphtazarin. Das β-Dinitronaphtalin von Laurent, welches später von Lautemann und dem Verfasser beschrieben wurde, schmilzt bei 218⁰ C., krystallisirt aus Alkohol und Chloroform, weil sehr wenig löslich, in kleinen Krystallen. Eisessig löst es ebenfalls auf, lässt es aber nach dem Erkalten nur in kleinen büschelförmigen Aggregaten fallen. — Tetranitronaphtalin. Das α-Tetranitronaphtalin, $\alpha C_{10}H_4(NO_2)_4$, welches bis jetzt noch nicht beschrieben wurde, ist in Alkohol fast unlöslich und fällt nach dem Erkalten der zum Sieden erhitzten Flüssigkeit als fast amorphes Pulver nieder, welches nur das Mikroskop als schwefelgelbe Kryställchen erkennen lässt, jedoch aus Chloroform erhält man es in Gestalt schöner Krystallaggregate von lichtgelber Farbe. Dieselben sind ungemein hart, und da ihr Schmelzp. sehr hoch liegt, ist es unumgänglich nothwendig, sie zu diesen Bestimmungen nur in feinster Pulverform anzuwenden. Rein aus Chloroform krystallisirt, schmilzt es bei 259⁰ C. und erstarrt wieder bei etwa 225⁰. Die Krystallform gehört dem prismatischen Systeme und dessen Combinationen an. Beim Erhitzen detonirt diese Verbindung heftig und lässt nur unbedeutenden kohligen Rückstand; steigert man die Hitze langsam, so kann man es fast ganz zum Sublimiren bringen. Kalilauge und Ammoniak geben den alkoholischen Lösungen dieses Körpers eine blutrothe Färbung.

M. Balló[1]) bespricht das Leukolinöl und das reine N: talin des Handels. In vielen Lehrbüchern wird dem Naphtali eigenthümlicher, dem Theer ähnlicher Geruch zugeschrieben und meiste eine characteristische Eigenschaft dieses Kohlenwasserstoffes gehalten ist jedoch leicht nachzuweisen, dass selbst die reinsten im Handel vo menden Sorten des Naphtalin noch unreines Naphtalin seien und da reine Körper schwach, und nicht unangenehm riechend sei. Veranlasst die Arbeit von Graebe und Caro[2]), welche im rohen Anthracen eine von ihnen Acridin genannte Base aufgefunden haben, unternahm n Verf. die Untersuchung des rohen Naphtalin in gleicher Richtung. 30 Kilo rohes, d. h. noch nicht mit Säuren und Alkalien behandelte von L. C. Marquart in Bonn bezogenes Naphtalin wurden portion mit stark verdünnter Schwefelsäure im Wasserbad ausgekocht und die tenen braunen Lösungen mit Ammoniak gefällt. Es entstand ein zi starker, flockiger Niederschlag, welcher beim Trocknen in höherer peratur sowohl, als auch im luftleeren Raum über Schwefelsäure st einer dunkeln, dicken Flüssigkeit zerfloss, welche einen überaus starken unreinen Naphtalin eignen Geruch besass. Kaliumbichromat erzeugt Laugen sehr voluminöse Niederschläge, welche in höherer Tempera braunen, harten Massen eintrockneten. Aus der von dem Niederschl filtrirten Flüssigkeit konnten jedoch mit Ammoniak wieder die obigen fliesslichen Flocken abgeschieden werden; der Chromsäure-Niede wurde deshalb, und seiner schwierigen Zersetzbarkeit mit Ammoniak nicht weiter berücksichtigt. — Die durch Zerfliessen des flockigen N schlages erhaltene ölige Flüssigkeit wurde nun der Destillation unter und das schwach bräunlich-gelb gefärbte Destillat nochmals fra destillirt. Bei der ersten fractionirten Destillation stieg der Siedepun ca. 120° C. langsam, aber ohne irgendwo längere Zeit zu verweilen, bis zurückblieb eine geringe Menge braun gefärbter Flüssigkeit. Keine d gefangenen Portionen löste sich vollständig in Salzsäure. Der grösste zw 218 und 241° übergegangene Antheil wurde nochmals destillirt; d begann wieder bei 140° zu kochen und bräunte sich beim weitern E mehr und mehr. Die Temperatur stieg rasch auf 207° und von da a sam aber stetig bis 240°. Bei dieser Temperatur war der grösste Th Flüssigkeit übergegangen und in der Retorte blieb wieder ein Th Oeles in stark gefärbtem Zustand zurück. Die schwach lichtgelben De lösten sich wieder nicht vollständig in Salzsäure. — Bei der Desti erfolgt demnach offenbar eine Zersetzung des Oeles. Es wurden d alle Destillate wieder zusammengethan, mit verdünnter Salzsäure ausgesch die erhaltenen Lösungen von den indifferenten Oelen abgegossen u Ammoniak gefällt; es entstand zunächst eine starke, milchige Trübun welcher sich alsbald die Oeltropfen am Boden des Gefässes ansamm

---

1) M. Balló, Dingl. Journ. CCII p. 377; Polyt. Centralbl. 1872 p *Deutsche* Industriezeit. 1872 p. 14.
2) Jahresbericht 1870 p. 613.

Diese Oelschicht war trübe und in Salzsäure vollständig und sehr leicht löslich. Im Vacuum wurde sie klar, färbte sich aber etwas dunkel. Dies geschieht auch bei längerm Aufbewahren des Oeles, welches der Verfasser Leukolinöl nennt (entsprechend dem Anilinöl). Bei der Destillation des Leukolinöles wurden dieselben Beobachtungen gemacht wie die oben beschriebenen. Es musste demnach die Hoffnung aufgegeben werden, auf diesem Wege zu einem reinen Produkt zu gelangen. — Nach den von Balló angestellten Versuchen scheint das Leukolinöl aus einem Gemenge von Leukolin und Lepidin zu bestehen. Das Leukolinöl verwandelt sich nach der Behandlung mit Jodamyl und Kalilauge — nach William's Vorschrift[1]) — in einen violetten Farbstoff, welcher wie es scheint, mit dem aus Cinchonin-Chinolin dargestellten identisch ist. Die Angabe William's, dass das Chinolin des Steinkohlentheeres, das sogen. Leukolin, unter den angegebenen Umständen keinen Farbstoff liefere, steht mit Balló's Erfahrungen im Widerspruch. Es eröffnet sich demnach den Cyaninfabrikanten[2]) eine neue und wohl billigere Quelle zur Erlangung ihres Rohmaterials, welches bekanntlich bisher nur sehr schwierig aus dem Theer dargestellt werden konnte. Die Schwefelsäure-Auszüge, also bisher werthlose Nebenprodukte der Naphtalinraffinerien, können hierzu benutzt werden, wenn zum ersten und zweiten, vielleicht noch dritten Auskochen des rohen Naphtalin keine zu stark concentrirte Säure, und zur Sättigung derselben statt Ammoniak billigere Basen verwendet werden.

Was nun das im Handel vorkommende sogen. „reine" Naphtalin anbelangt, so lässt sich sehr leicht nachweisen, dass demselben noch kleine Mengen des Leukolinöles anhaften. So erhielt der Verf. beim Auskochen des von F. Gerhartz in Cöln in den Handel gebrachten, anscheinend sehr reinen Naphtalin mit verdünnter Schwefelsäure Lösungen, in welchen Kaliumbichromat sogleich eine Färbung und nach längerm Stehen einen bedeutenden Niederschlag erzeugte. Das Naphtalin selbst erschien nach dem Erstarren röthlich gefärbt und hatte nach nochmaligem Auskochen den scharfen Geruch gänzlich verloren und dafür einen schwachen, nicht unangenehmen angenommen. Bekanntlich nimmt das reine Naphtalin des Handels bei der Darstellung der Sulfonaphtalinsäure eine eigenthümliche Rothfärbung an, dieselbe, mit welcher sich das Leukolinöl in der Schwefelsäure löst. Die Lösung des Leukolinöles in concentrirter Schwefelsäure nimmt beim Erhitzen im Wasserbad einen violetten Schimmer an; beim stärkern Erhitzen wird sie beinahe schwarz und nach dem Verdünnen mit Wasser setzt sich langsam ein schwarzer Niederschlag ab.

Lamy jun.[3]) stellte eine rothbraune Naphtylaminfarbe dar. Man stellt ein Gemenge von chlorsaurem Kalium, Kupfer oder Eisensalz, Naphtylamin, Kieselfluorwasserstoffsäure mit einem passenden Ver-

1) Jahresbericht 1859 p. 489; 1860 p. 485; 1864 p. [illegible]

2) Jahresbericht 1858 p. 489; 1860 p. 485; 1861 p [illegible] 564; 1863 p. 605; 1864 p. 556; 1865 p. 625.

3) Lamy jun., Monit. scientif. [illegible] chem. Gesellschaft 1872 p. 740.

dickungsmittel dar, man druckt dieses Gemenge auf den Stoff und lässt letzteren einige Zeit in den Oxydationskammern verweilen. Darauf wird er in ein, mit saurem chromsaurem Kalium und einer Säure (Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Kieselfluorwasserstoff) bereitetes Bad gebracht und zuletzt die Farbe mit Ammoniak und Chlorwasser vollständig entwickelt. Das Färben der Garne wird mit denselben Agentien ausgeführt.

4) *Anthracen und Anthracenfarben.* E. Kopp[1]) (in Zürich) hat seine monographische Bearbeitung des Anthracens und der Anthracenderivate[2]) auch im Jahre 1872 fortgesetzt. Er liefert darin die genaue Beschreibung der Derivate des Anthrachinons; der Einwirkung der Salpetersäure auf das Anthracen und seine Derivate; der Einwirkung des Kohlenoxychlorürs auf Anthracen; des Phosphorperchlorids auf Anthrachinon; der Schwefelsäure auf Bichloranthracen und Bibromanthracen; der Darstellung des Alizarins (chronologische Uebersicht der Entdeckung und Verbesserungen in dem Verfahren der Fabrikation und Angabe der in England und Frankreich gewonnenen Patente und Breveten); Zustand des Alizarins in der Krappwurzel; Eigenschaften und Verbindungen des Alizarins. — Die Arbeit E. Kopp's wird demnächst im deutschen Buchhandel erscheinen.

Audouin[3]) liess sich in Frankreich (3. Juni 1870; Nr. 90, 217) ein Brevet ertheilen auf die industrielle Darstellung des Anthracen's. Wir verweisen auf die Abhandlung bezüglich der Details des Verfahrens, das längst überholt ist.

Beim Reinigen des Rohanthracens im Grossen wird nach den Mittheilungen von C. Graebe und C. Glaser[4]) unter Umständen, deren genaue Feststellung die Verff. sich vorbehalten, ein Körper gewonnen, der höher als Anthracen schmilzt, sich aber wesentlich vom Chrysen unterscheidet. Er wurde ein oder zwei Mal destillirt und dann mit dem gleichen Gewicht Pikrinsäure kochend in hochsiedenden Theerölen gelöst. Beim Erkalten schieden sich schön roth gefärbte Krystalle aus, die von der Mutterlauge getrennt und durch Ammoniak zerlegt wurden. Die Verff. haben so eine Verbindung erhalten, die bei 238° schmilzt, sich weder in verdünnten Säuren noch in Alkalien löst und im Aussehen die grösste Aehnlichkeit mit Anthracen hat. Sie waren deshalb anfangs fest überzeugt, einen neuen Kohlenwasserstoff aus dem Steinkohlentheer isolirt zu haben. Die Analyse ergab aber, dass der Körper ausser Kohlenstoff und Wasserstoff auch Stickstoff enthält und nach der Formel $C_{12}H_9N$ zusammengesetzt ist. Da die neue Verbindung trotz ihres Stickstoffgehaltes im Allgemeinen den Charakter eines Kohlenwasserstoffs hat, so bezeichnen die Verff. sie als Carbazol. Dasselbe wird durch Sublimation wie durch Krystallisation in schönen, weissen Blättchen und Tafeln erhalten, löst sich nicht in Wasser, ist dagegen

1) E. Kopp, Monit. scientif. 1872 Nr. 361 p. 33; 363 p. 252; 364 p. 319; 368 p. 681.
2) Jahresbericht 1870 p. 599; 1871 p. 794.
3) Audouin, Monit. scientif. 1872 Nr. 363 p. 273.
4) C. Graebe u. C. Glaser, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 12; Polyt. Centralbl. 1872 p. 269.

in Aether, Alkohol und Benzol löslich, schmilzt bei 238° und siedet bei 338°. — Die Verff. stellen weitere Mittheilungen über diesen Körper in Aussicht.

H. J. Fenner und F. Versmann[1]) (in London) liessen sich für England ein Patent auf die Darstellung von Anthracen aus Kohlentheer ertheilen. Es werden dabei hohe Temperaturen angewendet, sonst sind keine Details angegeben.

E. Kopp[2]) bringt einige Notizen über das Isopurpurin, extrahirt aus dem künstlichen Alizarin von Gebr. Gessert in Elberfeld; welcher dieselben Farben erzeugt wie das natürliche Purpurin aus dem Krapp und den Namen künstliches Purpurin erhalten hat. Auerbach löste das Präparat, das als flüssiger Teig mit 15 Proc. Trockensubstanz erscheint, in verdünnter Kalilauge, fällte die schöne violette Lösung mit Chlorcalcium und wusch den Kalklack auf einem Filter mit siedendem Wasser, so lange sich dasselbe noch roth färbte. Beim Sättigen mit Salzsäure gaben diese Waschwässer einen gelben flockigen Niederschlag, der abermals in einen Kalklack verwandelt, aus den man den Farbstoff aus dem Waschwasser ausschied, um alle Alizarin abzuscheiden, welche es bekanntlich mit Kalk verbunden, einen in siedendem Wasser sehr wenig lösliches Kalklack bildet. Der so gereinigte Farbstoff wurde wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Nach dem Trocknen bei 115° gab er bei der Analyse folgende Resultate:

	1.	2.	Alizarin.
Kohlenstoff .	70,42	70,76	70,00
Wasserstoff .	3,42	3,57	3,33
Sauerstoff .	26,16	25,67	26,67
	100,00	100,00	100,00

Diese Zusammensetzung stimmt sehr mit der der Anthraflavinsäure von Perkin, unterscheidet sich jedoch von derselben dadurch, dass diese Säure sich in Alkalien mit gelber Farbe löst, während die Lösung der Farbstoffe in Kalilauge eine entschiedene orangerothe Färbung zeigt. Der auf dem Filter zurückgebliebene unlösliche Kalkniederschlag (Alizarin-Kalk) wurde mit Salzsäure zersetzt und die ausgeschiedenen gelben Flocken aus Alkohol umkrystallisirt und nach dem Trocknen bis 116° mit folgendem Resultat analysirt:

	1.	2.	Purpurin.
Kohlenstoff .	65,96	65,46	65,62
Wasserstoff .	3,61	3,07	3,13
Sauerstoff .	30,43	31,47	31,26
	100,00	100,00	100,00

Dieser Stoff hat die meisten Eigenschaften mit dem Purpurin gemein, ist aber von diesem unterschieden und erhält den Namen Isopurpurin[3]).

---

1) H. J. Fenner u. F. Versmann, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 737.

2) Monit. scientif. 1872 Nr. 368 p. 686; Chemic. News 1872 Nr. 666 p. 106.

3) Aehnliche Mittheilungen machte W. H. Perki[illegible] der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 537.

Ferd. Springmühl[1]) (in Breslau) hat bei der Darstellung des künstlichen Alizarin's ein Nebenprodukt gefunden, welches weiterer Behandlung unterworfen, einen tiefblauen Farbstoff erzeugt, der in Wasser vollständig löslich ist; ein brauner Farbstoff blieb als in Wasser unlöslich zurück. Mit dem blauen Farbstoffe, den Springmühl Anthracenblau nennt, lässt sich Wolle, Seide und Baumwolle prachtvoll blau färben. So weit bis jetzt ermittelt werden konnte, ist der neue Farbstoff lichtechter als Anilinblau; gegen Laugen hingegen scheint er weniger widerstandsfähig zu sein. Bei der Darstellung des Anthracenblau's entsteht kein Roth und ebenso kein Violet.

Ch. Girard[2]) beschreibt ein neues Verfahren zur Darstellung des Alizarins aus Paranaphtalin, Anthracen oder deren Homologen. Der Verf. deponirte am 5. October 1869 bei der Industriellen Gesellschaft zu Mühlhausen ein versiegeltes Couvert, und dasselbe wurde auf sein Verlangen in der Sitzung vom 31. Januar 1872 geöffnet. Es enthielt die nachstehende Mittheilung. „Ich nehme das Produkt, welches zwischen 290 und 360° C. destillirt; ich rectificire es durch Destillation und Pressen und sammle die Substanz, welche zwischen 300 und 335° übergeht. Dieses Gemenge schmilzt bei einer Temperatur zwischen 190 und 213°. Ich behandle es mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, so dass es in vierfach-gechlorte Produkte umgewandelt wird. Diese werden oxydirt entweder mittelst Salpetersäure im Wasserbade oder mittelst eines Metalloxydes (Mennige oder braunen Bleisuperoxydes) und Schwefelsäure oder Essigsäure. Im ersten Falle erhalte ich ein Gemisch von Bichloranthrachinon und Chloroxyanthranyl-Chlorür. Diese Substanzen werden mit einer alkoholischen Aetznatronlösung in Gegenwart eines Metalloxydes (Zinkoxyd, Bleiglätte, Kupferoxyd) behandelt. Das Metalloxyd hat den Zweck, das letzte Aequivalent Chlor dem chloroxyanthranylsauren Natron zu entziehen und es wie das Bichloranthrachinon in Alizarinsäure umzuwandeln. Die Reinigung geschieht mittelst Benzin, Petroleum u. s. w., welches die fremden Stoffe auflöst, und successiver Fällungen der alkalischen Lösungen durch Mineralsäuren. Man kann auch die fremden Stoffe durch ein wenig Alaun abscheiden, indem man dann mit einem neutralen Natron- oder Kalisalze operirt."

Bisher schrieb man die gelbliche Nüance des Roths, welches man mit gewissen im Handel vorkommenden Sorten von künstlichem Alizarin erhält, der Gegenwart einer gelben Substanz zu, welche man Anthraflavissäure[3]) genannt hat. Brandt[4]) hat aber durch Versuche mit diesen

---

1) Ferd. Springmühl, Deutsche Industriezeit. 1872 p. 438.

2) Ch. Girard, Bullet. de la soc. industrielle de Mulhouse 1872 XLII p. 54; Dingl. Journ. CCIV p. 490; Polyt. Centralbl. 1872 p. 1298; Chem. Centralbl. 1872 p. 487.

3) Jahresbericht 1871 p. 800.

4) Brandt, Bullet. de la soc. industrielle de Mulhouse 1872 Janvier p. 46; Dingl. Journ. CCIV p. 513; Polyt. Centralbl. 1872 pag. 1102; Deutsche Industriezeit. 1872 p. 288.

bstanz, welche er von den Gebr. Gessert in Elberfeld bezog, constatirt, ss dieselbe gar kein Färbevermögen besitzt. Sie färbt nicht nur die Thonle- und Eisenbeizen nicht, sondern sie macht auch den Alizarin-Thonerdeck gar nicht gelb. Im Gegentheil verleiht sie dem Roth einen bläulicheren n und macht die Nüance trübe. Der Verf. hat Zusätze von Anthraflavinre zum Roth, sowohl dem mit künstlichem Alizarin, als dem mit Meisnnier'schem Krappextract gefärbten, versucht, und gefunden, dass die erhaltenen Nüancen weniger schön und weniger intensiv waren, und dass Ton bläulicher war. Es ist daher anzunehmen, dass der gelbliche Ton im Handel vorkommenden „künstlichen Alizarins für Roth" von einer difikation des Alizarins selbst herrührt. Diese Modifikation kann durch schiedene Behandlungen erhalten werden; sie ist aber nicht der Anthravinsäure zuzuschreiben.

V. Wartha[1]) führte eine directe Oxydation des Anthrainons durch Kalihydrat aus. Der Verf. hat früher angegeben, ss sich das Anthrachinon direct durch Einwirkung von Kalihydrat oxydiren st. Graebe und Liebermann haben dies, abweichend von einer ihrer iheren Angaben, bestätigt gefunden, doch gelang es diesen nicht, die tstehung von Alizarin dabei zu constatiren; es soll sich bei ca. 250° die asse alizarinblau färben, welche Farbe indess beim Verdünnen mit Wasser rschwinde. Hierdurch sah sich Verf. veranlasst seine Versuche zu wiederlen, wobei er seine früheren Resultate wieder erhalten hat. Erhitzt man thrachinon mit wasserhaltigem Kali, setzt dann eine alkoholische Lösung n Anthrachinon hinzu, so bemerkt man nach längerem, unter fortwährendem nrühren fortgesetztem Erhitzen, wie sich die Masse schön grün färbt und hliesslich die purpurblaue Farbe des Alizarin-Kalis zeigt. Die Schmelze, t Wasser übergossen, löst sich mit derselben Farbe in Wasser, aus welcher sung das Alizarin mit Salzsäure gefällt herausgeschüttelt werden kann; e gelbe ätherische Lösung, mit einigen Tropfen Kalilauge geschüttelt, rbt dieselbe rothviolet.

Literatur.

1) Ch. Girard et G. de Laire, Traité des derivés de la houille applicables à la production des matières colorantes. Avec 12 planches gravées à l'échelle représentant les appareils employés à la fabrication. Paris 1873. G. Masson.

Das in Rede stehende Buch, das früher in den Händen der Leser des Jahresrichtes sein wird, als gegenwärtiges Referat, enthält folgende Abtheilungen: tstehung des Theeres; Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe; Sulfoderivate der omatischen Carbüre; Nitroderivate derselben; Basen des Steinkohlentheers (Monane, Diamine, Triamine). — Industrielle Anwendungen: Fabrikation der Theerben. Das vortreffliche Werk — 1 Bd. in Grossoctav von 650 Seiten und 16 Frcs. stend — ist unter allen Büchern, die es mit den Theerfarben zu thun haben, weit

1) V. Wartha Ann. d[illegible] Pharm. CLXI p. 305; Chem ntralbl. 1872 p[illegible]

aus das vortrefflichste. Ist es ja hervorgegangen aus den Händen zweier Männer, die neben A. W. Hofmann, seit fast 15 Jahren das Studium der von der Steinkohle abgeleiteten Farbstoffe zu ihrer ausschliesslichen Aufgabe machten.

2) G. Auerbach, Das Anthracen und seine Derivate. Für Technik und Wissenschaft nach den bis jetzt bekannten Quellen zusammengestellt. Berlin 1873. O. Seehagen.

Der Verf. (Chemiker in dem rühmlichst bekannten Etablissement von Gebr. Gessert in Elberfeld) hat es mit vielem Glück versucht, die vorhandene Literatur über Anthracen und seine Abkömmlinge zu sammeln, zu sichten und kritisch zusammenzustellen. Des Verf's. Monographie ist eine schätzbare Bereicherung der Literatur über Theerfarben, die sich sicher in den betreffenden Kreisen Freunde erwerben wird.

1) M. J. Girardin, Leçons de chimie élémentaire appliquée aux arts industriels. Cinquième édition entièrement refondue. I. Chimie minérale. Paris 1872. G. Masson.

Von Girardin's auch in Deutschland wohlbekannten und geschätztem Werke über industrielle Chemie liegt die erste Abtheilung der *fünften* Auflage vor, die wesentlich bereichert und ergänzt mit weit grösserem Rechte eine Uebertragung ins Deutsche verdiente, als manches andere französische Werk über technologische Gegenstände. Girardin's Buch ist durchaus auf eigene Anschauung und Erfahrung basirt und unterscheidet sich dadurch vortheilhaft von vielen Lehr- und Handbüchern der technischen Chemie, die im letzten Jahrzehend in Deutschland erschienen und deren Verfasser die Enge des Schulzimmers und die Pedanterie des Katheders nicht überwinden noch verläugnen konnten. Nach Beendigung des vortrefflichen Buches wird dasselbe eingehend besprochen werden.

γ) *Färberei und Zeugdruck.*

Paul Havrez[1]) (Professor an der Industrieschule zu Verviers), hat neuerdings Untersuchungen über den Einfluss des Alauns beim Ansieden auf die Wolle[2]) ausgeführt. Dabei fand er, dass kleine Mengen Alaun die Wirkung haben, im Innern der Wollfaser Thonerdehydrat abzulagern, dass aber bei Anwendung grösserer Mengen Alaun die abgelagerte Thonerde wieder aufgelöst wird, und die Wolle sich also bei Behandlung mit grösseren Mengen Alaun weniger tief und auch weniger lebhaft färbt, als bei Behandlung mit geringen Mengen. Die Einwirkung des Alauns ist eine stärkere, wenn das Bad heiss und wenn es längere Zeit angewendet wird. Havrez glaubte die Ursache dieser Erscheinung im Vorhandensein von Kalk im gewöhnlichen Wasser erklären zu können, welcher kleine Mengen Alaun zersetzt, während grössere Mengen natürlich ihre saure Eigenschaft unbeeinträchtigt von dem geringen Kalkgehalt behalten. Der Kalk im Wasser übt nach seinen Erfahrungen denselben Einfluss wie eine Verminderung des Beizmittels, das heisst, er nimmt eine Quantität Alaun fort und

---

1) Paul Havrez, Monit. scientif. 1872 p. 598—606; Chemic. News 1872 Nr. 661 p. 48; Reimann's Färberzeitung 1872 p. 250; Dingl. Journ. CCV p. 491; Chem. Centralbl. 1872 p. 696; Deutsche Industriezeitung 1872 p. 356.

2) Vergl. auch P. Havrez, Etude de l'alunage des laines à teindre. Bruxelles 1872. C. Muquardt.

nacht denselben für die Beizung unwirksam. Da man auch annehmen konnte, es rühre die auffallende Wirkung einer kleinen Menge Alaun, gegen-über einer grossen, von der kleinen Menge Alkali her, welches die Wolle in Gestalt von Soda oder Seife aus der Wäsche mitbrachte, oder welches sich n der Wolle selbst als Ammoniak entwickelt, so wusch Havrez die Wolle vorher mit schwach salpetersäurehaltigem Wasser, fand jedoch, dass auch in iesem Falle eine Zersetzung des Alaun und Ablagerung von Thonerdehydrat m Innern der Faser stattfand und die niedergeschlagene Thonerdemenge eine leinere war. Die Zersetzung des Alaun wird offenbar durch die Wolle elbst bewirkt. Nach Reimann's Ansicht entsteht durch Dissociation eine Trennung der einzelnen Elemente des Alaun. Wahrscheinlich wird sich aus ler schwefelsauren Thonerde im Alaun basisch schwefelsaure Thonerde ab-cheiden, während der Ueberschuss an Säure in dem umgebenden Wasser bleibt. Da Wasser kleinen Säuremengen gegenüber die Rolle einer Basis pielt, so hat es nichts Auffallendes, dass die umgebende kleine Menge Schwefelsäure keinen lösenden Einfluss auf die im Innern der Faser abge-agerte basisch schwefelsaure Thonerde ausübt. Letztere wird mit der Zeit n beständiger Berührung mit Wasser noch einen Theil ihrer Schwefelsäure fahren lassen und so ein nur mit ganz wenig Säure verbundenes Thonerde-hydrat darstellen. Sind indessen grössere Mengen Alaun in der Lösung vor-handen, so hindern diese die Ausscheidung der basisch schwefelsauren Thon-erde sehr bedeutend, indem sie dieselbe, sobald sie niedergeschlagen, wieder auflösen und damit die bekannten basischen Alaunverbindungen geben. Daraus scheint die ganze oben erwähnte Beobachtung leicht erklärlich. — Die von Havrez gemachten Beobachtungen entsprechen vollkommen den Erfahrungen, welche man bisher in der Praxis machte. Jeder Wollenfärber weiss, dass die Beizung mit Alaun, wie überhaupt die Anwendung von Beiz-mitteln, nur bis zu einer gewissen Grenze für den Färbeprocess günstig ist. Darüber hinaus werden die Farben weniger dunkel und weniger schön. Im Allgemeinen nimmt man an, dass beim Ansieden von Alaun ein Zehntel von der Menge der zu färbenden Wolle an Alaun genommen werden muss. Zum Färben von 30 Pfd. Wolle sind demnach 3 Pfd. Alaun noth-wendig. Diese 30 Pfd. Wolle lassen sich in einem Kessel färben, welcher 50 Eimer Wasser fasst, so dass die zum Färben von 30 Pfd. Wolle nöthige Menge Wasser etwa 1500 Pfd. ausmacht. In diesem sind dann 3 Pfd. oder 1500 Grm. Alaun aufgelöst, so dass die Lösung $^1/_{500}$ oder $^1/_{20}$ Proc. Alaun enthält. Besonders interessant ist die Havrez'sche Arbeit wegen der Fest-stellung der Thatsache, dass grosse Mengen Beize einen ungünstigen Einfluss auf die Färbung ausüben, eine Beobachtung, welche dem Färber nicht warm genug an's Herz gelegt werden kann, da häufig genug in Verschwendung von Beizmitteln gesündigt wird. Ausser dem hier erwähnten Uebelstande tritt bei Anwendung von viel Alaun das sogen. „Starrwerden" der Wolle ein und wenn nach Behandlung in stark alaunhaltigen Bädern nicht sehr gut gespült wurde, sogar ein starkes Stäuben. Man ist in diese ... ch nachträg-liches Spülen nicht mehr im Stand, d ... gelagerte Thonerdeverbindung völlig zu entferne

[redacted]

F. Springmühl[1]), giebt Notizen über selbstentzündlich beschwerte Seide. Vor einiger Zeit kamen nach Zeitungsbericht aus Frankreich grosse Mengen beschwerter Seide, welche sich im Wag entzündet haben und verbrannt sein sollten. Einige Versuche bewies dass diese Beschwerung wohl nur durch pikrinsaures Blei habe st finden können, da dieses sowohl als Farbstoff, wie auch zugleich als Beschw rungsmittel fungiren kann, und in der That kann sich Seide, mit pikrinsaur Blei gefärbt, von selbst entzünden. Man kann ohne Beize mit diesem Fa stoff die Seide orangegelb färben und andere Farben durch Ueberfärben Blau etc. leicht erzeugen. Inwiefern das pikrinsaure Blei zum Schaden d Publikums zugleich als Beschwerungsmittel dient, ist leicht einzusehen. mehr der Farbstoff der Seide imprägnirt ist, um so entzündlicher ist sie Eine Explosion ist selbstverständlich niemals zu befürchten, da die Me des explosiven Körpers im Verhältniss zu der schwerverbrennlichen dich Seide doch stets ziemlich gering ist. Entzündet man die mit pikrinsaur Blei gefärbte Seide, so brennt sie manchmal mit Flamme, manchmal lebh glimmend sehr schnell und hinterlässt viel Asche. Durch Reiben an St gelang es dem Verf. oftmals die Seide von selbst zu entzünden, worauf von selbst nicht wieder erlischt, sondern unter Knistern verglimmt. M. Re mann[2]) bemerkt hierzu, dass eine solche Beschwerung niemals vorkom Ihm seien wohl alle Methoden der Beschwerung bekannt. Es sei doch nicht anzunehmen, dass dieselbe irgend einen Erfolg hätte, da die Farbe g waltig dabei leiden würde. Das Selbstentzünden beschwerter schwa Seide, welches allerdings häufig beobachtet sei, erfolge durch die Fläch anziehung der Seide, welche wegen der in ihr aufgeschichteten Nied schläge ausserordentlich viel Oberfläche darbiete, zugleich bei Geg wart einer gewissen Menge von Oel. Die Beobachtung der Selbstentzü lichkeit der Seide wurde vor Jahren zuerst in der Seiden-Conditionniransta von Paris gemacht; auch seien viele Fälle constatirt wo beschwerte Seide, Paketen eingebunden, sich von selbst entzündet hätte. F. Springmühl entgegnet hierauf, da in der That Beschwerung mit pikrinsaure Blei vorkomme und vorgekommen sei, so dürfte obige Notiz von selbst ledigt sein. Es habe also Reimann, obwohl er, wie er sage, alle Method zur Beschwerung kenne, diese doch noch nicht gekannt und er dürfe nicht apodiktisch aussprechen, dass Pikrinsäure niemals hierzu angewa werde. Die Erklärung, die Selbstentzündung habe andere Gründe, durchaus nicht unbekannt. Da aber pikrinsaures Blei in nicht unbedeutend Mengen fabricirt werde und in Färbereien zu besagtem Zwecke Anwend gefunden habe, so genüge ein Hinweis auf die erste Mittheilung des Verf.

Armand Müller[4]) (in Zürich) bespricht die Untersuchu

---

1) F. Springmühl, Musterzeitg. 1872 Nr. 21 p. 25.
2) M. Reimann, Deutsche Industrieztg. 1872 p. 68.
3) F. Springmühl, Musterzeitg. 1872 Nr. 21 p. 72.
4) Armand Müller, Chem. Centralblatt 1872 p. 76; Dingl. Journ. CC p. 77.

ürkischroth gefärbter Stoffe auf ihre Echtheit. Die von Vartha[1]) beschriebene Methode zur Darstellung reinen Pflanzen-Alizarins ann mit einigen unwesentlichen Abänderungen auch benutzt werden zur eantwortung der Frage hinsichtlich der Echtheit türkischroth gefärbter toffe. Als der Verf. Wartha's Versuche wiederholte, wurde er aufmerkım auf die ungleichzeitig erfolgende Ablösung des Pigmentes der aus verhiedenen Türkischrothfärbereien stammenden Gewebe im nämlichen Abzugsade. Eine nähere Untersuchung ergab nun das eben so interessante als nerwartete Resultat, dass die Entfärbungszeit nicht etwa bedingt ist urch einen variirenden Gehalt an Alizarin, sondern direct proportional ist er Echtheit der Farben gegen Licht, Soda, Seife, Säuren und oxydirende gentien (Chlorkalk, übermangansaures Kali etc.), also unzweifelhaft von der lethode der Beizung abhängt. Durch weitere Prüfungen stellte sich heraus, ass, je grösser der Thonerdegehalt eines türkischrothen Stoffes ist, um so iehr die Farbe befähigt wird, der Alkohol-Salzsäure-Mischung längere Zeit Viderstand entgegenzusetzen, und umgekehrt, während gefärbter Zeug, dem iit Aether mehr oder weniger von der bekannten rothen Fett-Alizarinverbinlung entzogen werden konnte, sich als am wenigsten solid erwies. Der Verf. rill mit dem Gesagten nicht etwa behaupten, dass die Anwendung von mehr)el im Mordant die Farbe unechter mache, sondern er sieht in den Veruchen den Beweis dargelegt, dass das Oel nur dann dem Roth dienlich ist, venn es vollständig in jenen noch unbekannten, sogenannten „oxydirten" Zustand übergeführt ist, in welchem es sich in Aether nicht mehr löst, dass ber ein Rest unverseifter Fettsäuren, vielleicht auch Oel, besonders am Lichte ehr nachtheilig auf das Alizarin einwirkt. Zur Prüfung in gedachter Richung werden von den zu untersuchenden Stoffen gleiche Gewichtstheile, oder, ei Geweben derselben Fädenzahl, auch gleich grosse Abschnitte in ein Abugsbad gebracht, bestehend aus 10 Volumen Weingeist von 96 Proc. Tr. nd 1 Volumen Salzsäure von 1,18 spec. Gewicht. Die Mischung, von velcher etwas grosse Quantitäten in Anwendung zu bringen sind, wird auf lem Wasserbade langsam bis circa 50° C. erwärmt. Man sieht bald den inen oder den anderen Abschnitt bleicher werden und notirt endlich die Zeit, welche vom Eintauchen bis zur vollständigen Entfärbung, d. h. bis eder röthliche Ton am Gewebe verschwunden ist, verging; ebenso wird auch lie Entfärbungszeit der übrigen Abschnitte genau aufgezeichnet. In den so rhaltenen Zahlen hat man ein hinreichend genaues Verhältniss der Echtheit ller untersuchten Farben unter sich.

Beim Türkischrothfärben wollen W. Pollock in Jamestown nd A. Pollock[2]) (in Brunhill) das zu färbende Garn oder Gewebe, so vie es aus der Oelung kommt, in die Alaunlösung bringen, und nicht vorher on dem ihm anhaftenden Oele und Alkali befreien. Dadurch soll in dem Stoffe ein Niederschlag von Thonerdehydrat erzeugt werden, welcher als

1) Jahresbericht 1870 p. 626.
2) W. u. A. Pollock, Berie[illegible] llschaft 1872). 160; Chem. Centralbl. 1872 p. 2[illegible] 138.

Mordant, statt des in der üblichen Weise producirten Thonerdetannat, dient.

Das Tannin, bemerkt K. M. Kurtz[1]) kommt gegenwärtig in der Färberei als Beize für Baumwolle, Halbwolle, Seide, Halbseide, Kunstwolle etc. sehr in Aufnahme, und nicht mit Unrecht; denn während der Färber bei Anwendung anderer gerbstoffhaltiger Materialien wie Sumach, Gallen, Mirobalanen, Dividivi, Knoppern etc. (Artikel, deren Werth je nach dem Grade der Reife, der Zeit des Pflückens, der Art und Weise des Trocknens etc. ein sehr variabler ist), genöthigt ist, dieselben zu zerkleinern, zu mahlen, zu pulvern, zu sieben, abzukochen und zu filtriren, kann das Tannin, ein constantes Produkt, das in jenen der wirksame Bestandtheil ist, ohne Weiteres in Wasser gelöst werden. Allerdings ist das Tannin nicht billig (circa $^2/_3$ bis 1 Thlr. pro Pfd.), aber man erspart durch seine Anwendung viel Zeit, Arbeitslohn und sonstige Nebenkosten und arbeitet damit reinlicher. 1 Pfd. Tannin repräsentirt die Wirkung von ca. 40 Pfd. Sumach, 18 Pfd. Mirobalanen, 14 Pfd. Dividivi und 11 Pfd. Gallen, ausserdem werden 5 bis 7 Proc. Farbstoff erspart. Dazu kommt, dass auf tannirten Geweben und Gespinnsten die Farbe ungleich reiner und feuriger hervortritt. — Dargestellt wird das technische Tannin gegenwärtig wohl hauptsächlich aus sogen. chinesischen und japanesischen Gallen (eines Sumach). Dieselben werden wohl getrocknet, auf einem Stampfwerk mit Sieb in ein möglichst feines Pulver verwandelt, welches dann in kleineren oder grösseren cylindrischen Gefässen aus Weissblech, die von Menschenhand oder mit mechanischen [redacted]

Extractionsmittel anzuwenden, ist nicht thunlich, weil es zu viel Farbstoff und sonstige fremde Substanzen löst, welche aus der Lösung nicht mehr zu entfernen sind; für viele technische Zwecke ist aber ein mit hochgrädigem Sprit allein dargestelltes Tannin ebenso verwerthbar, wie das mit Alkoholäther dargestellte, dem ein Aethergeruch hartnäckig anhaftet. Der Verbrauch des Tannin, das ausserdem in der Pharmacie, in der Wein- und Bierpathologie etc. vielfach angewendet wird, ist gegenwärtig sehr in Zunahme begriffen und seine Darstellung ein recht lohnender Zweig mancher chemischen Fabrik. — Manche Färber verbinden mit der Anwendung des Tannin auch noch die einer sogen. Oel- oder Animalisirungsbeize (oleïn-schwefelsaures Ammon), welche der Farbe, namentlich dem Carmin, mehr Feuer geben und eine Farbstoffersparniss erzielen lassen soll. Die Darstellung derselben ist einfach: In einer grossen Schale trägt man in z. B. 60 Pfd. bestes Baumwollsamenöl 30 Pfd. englische Schwefelsäure von 66° B. unter Umrühren allmälig ein; die Masse erhitzt sich, entwickelt viel schweflige Säure und wird gerührt, bis sie ganz homogen geworden ist. Wenn die Mischung (die Oleïnschwefelsäure) sich wieder abgekühlt hat, so trägt man in dieselbe unter stetigem Rühren so viel verdünnten Salmiakgeist ein, dass die Brühe bleibend danach riecht, ca. 5 Ctr. wiegt und einen homogenen hellgelben Seifenbrei vorstellt. Ob dieselbe aber im Verhältniss zu ihrem Effect nicht zu theuer zu stehen kommt, will der Verf. nicht entscheiden.

Das Corallin wird bekanntlich seit etwa 8 Jahren in der Färberei massenhaft angewendet. Anfangs wurde demselben selbst von Fachmännern grosse Echtheit zugeschrieben. Dem ist dann später eine ziemlich grosse Ernüchterung gefolgt, die ihrerseits wieder das richtige Maass überschritt. Zuerst nahm die Tapetenfabrikation das Corallin wieder auf und schon 1868 erzeugte R. Knosp in Stuttgart ein Corallinpräparat für Tapetendruck (2 Thlr. pro Pfd.), welches schnell Verbreitung fand, und heute sehen wir im Tapetendruck den Corallindruck sehr viel angewendet. Allmälig hat dann auch die Färberei und der Zeugdruck sich des Corallin wieder bemächtigt. Während man für die Befestigung des Corallin ursprünglich eine Beizung mit Gemisch von Zinnchlorid und Zinkvitriol anwendete, später aber zinnsaures Natron benutzte, sodann dieses in Verbindung mit Zinkvitriol, ferner mit Wasserglas die Befestigung versuchte, endlich mit Natronlauge, also immer von dem Gesichtspunkte aus verfuhr, die Säuren dem Corallin fern zu halten, hat man allerdings bis heute noch kein gutes Mittel gefunden, welches den Gebrauch des Corallin zum Färben bei Erzielung möglichst haltbarer Farben endlich gestattete. Eine Vorschrift, welche ziemlich gute Resultate für die Färberei mit Corallin auf Wolle und Seide gegeben hat, theilt Schröder[1]) mit. Man färbt Wolle und Seide, indem man das Corallin in Alkohol auflöst, hierauf sofort etwas Natron zusetzt und die alkalische Flüssigkeit in eine grosse Menge Wasser eingiesst. Durch einen schwachen Zusatz von Weinsteinsäure wird der Farbstoff in Freiheit gesetzt,

---

1) Schröder, Dingl. [illegible] V p [illegible] ntralbl. 1872 p. 683; Deutsche Industrieztg. 1872 [illegible]

[redacted]

ohne indessen gefällt zu werden, und in einem solchen Bad kann man :
in der Kälte Wolle und Seide ausfärben. Die Frage bezüglich Anwer
des Corallin zum Wolldruck ist als gelöst zu betrachten, ebenso fü
Seidendruck. Für Seidendruck wird im Elsass folgende Vorschrift
Corallindruck auf Möbelstoffen aus Bourettegarn benutzt. Es w
2 Kilogramm Corallin in Natronlauge von 10° B. aufgelöst und diese L
mit Wasser vermischt. Nun erhitzt man und fügt Zinnchloridlösun
40° B. zu, erhitzt wieder und filtrirt dann. Den erhaltenen halbdicken
vermischt man zu 10 Liter mit 100 Grm. Magnesia und 260 Grm.
säure, ferner mit 2000 Grm. Gummipulver, und verrührt diese Ingredi
gut mit einander, erhitzt nochmals und siebt durch. Nach dem Auf
dämpft man nach 10 Stunden etwa 30 bis 40 Minuten lang.

Was die Benutzung des Corallin für Baumwolle betrifft, so weiss
dass es möglich ist, auf Baumwolle, die mit Zinn und Sumach oder T
mordancirt ist, mit Corallin eine Art Ponceau herzustellen, wie es zu
Belgien viel versucht worden ist. Man löst das Corallin in Natronlau
12° oder in kohlensaurer Natronlösung und zwar mit 4 Liter Laug
Kilogramm Farbstoff. Unter Erhitzen geht die Lösung schnell vor
Die Lösung wird verdünnt mit Wasser und neutralisirt mit Schwefe
von 10° B. Der Farbstoff wird frei und kann sich auf der mordan
Faser ablagern. Je nachdem die Masse des Farbstoffes grösser geno
wird, je dunkler wird die Nüance des Roth. — Für den Aufdruck auf (
verfuhr man früher so, dass man das Corallin nur mit Caseïnlösung verd

[redacted]

hält die gebleichte Wolle immer einen kleinen Theil Säure von den Bleichoperationen zurück; besonders aber ist in vielen Wollfarben, welche neben Ponceauroth gedruckt werden, eine beträchtliche Menge von Säuren vorhanden, deren Wirkung bei vielfarbigen Mustern sich durch die Verdickungsmittel nicht vollkommen localisiren lässt, sondern in Folge der Capillarität auch in der nächsten Umgebung sich geltend macht. Hauptsächlich gefährlich für das Corallinroth sind aber die flüchtigen Säuren, Essigsäure, Salzsäure, Salpetersäure, welche beim Dämpfen aus vielen Wollfarben frei werden und dasselbe in ein fahles Gelb verwandeln. Um diesen Uebelständen abzuhelfen, hat man als Conservirungsmittel für das Corallinroth einen Zusatz von Natronlauge zur Farbe vorgeschlagen; doch abgesehen davon, dass dieses starke Alkali die Nüance des Roth verdunkelt, ist es auch aus bekannten Gründen für Wolle wenig practicabel. K. hat dagegen mit Vortheil zu diesem Zwecke die gebrannte Magnesia angewendet, sowohl bei wasserlöslichem als bei spritlöslichem Corallin, und ist die resultirende Farbe ein sattes Türkischroth, welches Jahre lang sein Leben und Feuer behält. Dabei ist dieses Roth um ca. 30 Proc. billiger als Cochenilleroth und hat vor diesem noch den Vorzug, dass es beim Waschen in Wasser mit viel kohlensaurem Kalk nicht in's Blaue spielt. Auch erleidet die Anwendung der Farbe nur die Beschränkung, dass sie nicht in Cachemirpartien disponirt wird, wo sie von allen Seiten mit stark sauren Farben umgeben ist, welche die Wirkung der Magnesia überwältigen. Ohne alle Gefahr lässt sie sich in grösseren Partien zu Leisten und Spiegeln verwenden, wo gerade die Preisdifferenz gegenüber dem Cochenilleroth sich am meisten geltend macht. K. hat nach folgender Vorschrift gearbeitet:

80 Grm. Corallin,
$^1/_{16}$ Liter Glycerin, } heiss gelöst,
$^1/_4$ Liter Wasser,
140 Grm. gebrannten Magnesia mit
$^1/_4$ Liter Wasser, vorsichtig angerührt,

zu Obigem zugesetzt und das Ganze verdickt mit $^3/_4$ Liter Gummiwasser (500 Grm. pro Liter), gedruckt, gedämpft und gewaschen wie gewöhnlich. Um zu ermitteln, ob die Magnesia in dieser Farbe nur als Schutzmittel dient oder ob sie mit dem Farbstoffe in der Hitze eine Verbindung eingeht, wurden Corallin, Magnesia, Wasser und Glycerin in obigem Verhältniss längere Zeit mit einander gekocht, dann filtrirt und der Niederschlag auf dem Filter mit viel Wasser ausgewaschen. Letzteres wird vollkommen farblos, das Filtrat enthält keine Magnesia und der ausgewaschene Niederschlag, in einem verschlossenen Tiegel geglüht, giebt genau das ursprüngliche Gewicht der angewendeten Magnesia wieder, womit wohl deutlich die Rolle derselben als schwach alkalisches Schutzmittel in der Farbe nachgewiesen ist. — Das Corallin lässt sich auch auf Baumwolle als schönes Roth für Dampfartikel zum Waschen benutzen, indem man die Lösung desselben, ebenfalls unter Zusatz von Magnesia, … verdickt aufdruckt. Zu beachten ist hier, dass … darf, weil mit der Zeit

[redacted]

die Magnesia und das Albumin eine unlösliche Verbindung mit einander eingehen und so die Farbe hart und brockig machen.

Kielmeyer[1]) verwendet das Corallin im Wolldruck. Er löst 80 Grm. Corallin und $^1/_{16}$ Liter Glycerin in $^1/_4$ Liter Wasser, setzt 140 Grm. gebrannte Magnesia in $^1/_4$ Liter Wasser vertheilt hinzu, verdickt dann mit $^3/_4$ Liter Gummiwasser (50 Proc. Gummi enthaltend), und druckt und dämpft dann auf gewöhnliche Art.

H. Rheineck[2]) (in Elberfeld) berichtet über Versuche, die er betreffs der Bildung von Anilinschwarz auf dem Gewebe angestellt hat. Er brachte die Ingredienzien der Druckfarbe, salzsaures Anilin, chlorsaures Kali und eine Spur Chlorkupfer mit einer beliebigen Menge Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zusammen. Den Salmiak, welchen alle Recepte für diese Farbe enthalten, liess er weg, da seine Versuche ergaben, dass mit wie ohne Salmiak ein gleich schönes Schwarz erzielt wird, also der Salmiak ein unwesentlicher Bestandtheil in der Farbe ist und ohne Zweifel ganz entbehrt werden kann. Dieses Gemisch wurde nun in einer Porcellanschale bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft verdunsten gelassen und wiederholt befeuchtet, bis als Zeichen des vollendeten Processes ein trockenes, schwierig Wasser annehmendes, sammetschwarzes Pulver entstanden war. Anilinöl, Salzsäure und chlorsaures Kali waren zu gleichen Gewichtstheilen angewendet und am Schluss der Verwandlung fand sich in der schwarzen Masse noch eine Menge unveränderter Krystalle von chlorsaurem Kali. Anilin dagegen war in der sauren wässerigen Lösung nicht mehr nachzuweisen, aber Ammoniak.

[redacted]

gut abgewaschen, so wird es von einer so wenig alkalischen Flüssigkeit, wie das Brunnenwasser, ziemlich rasch wieder violett. Wird der schwarzgrüne Körper, also das nicht mit Alkalien behandelte Anilinschwarz, in concentrirte Schwefelsäure gebracht, so stösst er, wie jedes andere salzsaure Salz, Dämpfe von Salzsäure aus. Dabei löst er sich zu einer violetten Flüssigkeit, welche beim Verdünnen wieder einen schwarzgrünen Niederschlag, ohne Zweifel des schwefelsauren Salzes, giebt. Auch mit reinem Anilin hat Rheineck den Versuch gemacht. 25 Grm. Anilin lieferten 28,7 Grm., also 114,8 Proc. Anilinschwarz. Da die Ausbeute hier viel geringer ist als bei dem Toluidin enthaltenden Anilinöl, so möchte man annehmen, dass das Toluidin mit seinem ganzen Kohlenstoffgehalt in das Molekül des Anilinschwarz eintreten kann. Bei beiden Versuchen hatte sich eine so geringe Menge einer missfarbigen organischen Substanz gebildet, dass der Process der Anilinschwarzbildung als ein glatter angesehen werden kann. Da kein Salmiak zugesetzt worden war, so konnte dessen Bildung beobachtet und gemessen werden. Rheineck fand in einem Fall $^1/_9$ bis $^1/_8$, in einem andern ein kleineres Verhältniss des als Ammoniak ausgetretenen Stickstoffes zu dem des Anilinöles. — Rheineck bemerkt übrigens noch, dass das Lucasschwarz[1]) ein Gemisch von salzsaurem Anilin, Chlorkupfer, Chloreisen und Chlorcalcium ist, in welchem sich mit der Zeit das Schwarz immer mehr entwickelt. Es ist leicht begreiflich, dass dieses Präparat bei den Coloristen keinen Anklang finden kann, nicht nur wegen der schon zu weit vorangeschrittenen Entwickelung des Schwarz und dadurch bedingten Verlustes an Färbekraft, sondern auch weil das Gewebe davon sehr mürbe wird. — Eisenchlorid und salzsaures Anilin geben allein schon ein Schwarz, aber es ist nicht dunkel genug auf dem Gewebe. Besser wird es auf Zusatz von etwas Kupfersalz. Häufig wird zur Bereitung des käuflichen salzsauren Anilin eisenhaltende Salzsäure verwendet. Dieser Eisengehalt verursacht das Grauwerden dieses Salzes an der Luft, und wenn es gepulvert der Luft dargeboten ist, verwandelt es sich oft grossentheils in Schwarz. Eine Mischung von salzsaurem Anilin und Eisenchlorid, in Wasser gelöst, ist dunkelgrün gefärbt und geht bald in Schwarz über, schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Erwärmen.

Jul. Persoz[2]) stellte Versuche an über das Färben der Baumwollgewebe in Anilinschwarz. Da bekanntermaassen die Reaction des zweifach-chromsauren Kali auf gewisse Anilinsalze in concentrirter Lösung eine sehr kräftige Oxydation und die rasche Bildung eines reichlichen schwarzen Niederschlages veranlasst, so versuchte Paraf-Javal[3]) Baumwollgewebe dadurch in Anilinschwarz zu färben, dass er dieselben durch eine Lösung passirte, welche ein Anilinsalz und zweifach-chromsaures Kali enthielt. Bei Anwendung einer hinreichend concentrirten Flüssigkeit begann sich das

---

1) Jahresbericht 1865 p. 619.

2) Jul. Schwarz, Bullet. de la société industrielle de Mulhouse 1872 XLII p. 47; Monit. scientif. 1872 Nr. 365 p. 396; Dingl. Journ. CCIV p. 490; Deutsche Industriezeit. 1872 p. 322.

3) Jahresbericht [illegible] p. 618;

Schwarz sofort beim Herauskommen des Stoffes aus dem Bade zu bilden, und gelangte bald zur vollständigen Entwickelung. Leider stellten sich hierbei in der Praxis unübersteigliche Hindernisse heraus, da man einerseits, wenn die Flüssigkeiten sehr verdünnt waren, nicht zum Schwarz gelangen konnte, und anderseits, wenn dieselben concentrirt waren, das Schwarz sich sehr bald im Bade niederschlug. Bei einem Versuche, den Farbetrog abzukühlen und auf einer Temperatur von nahe 0° zu erhalten, zeigte sich ein anderer Uebelstand: waren nämlich die Flüssigkeiten hinreichend concentrirt, was eine nothwendige Bedingung für die Erzeugung des Schwarz ist, so krystallisirte bald chromsaures Anilin aus dem Bade, wodurch dasselbe abgeschwächt wurde. Ueberdies verursachten diese Krystalle, welche vom Gewebe bei seinem Passiren im Troge aufgenommen wurden, später Flecke, und zuweilen veranlasste das chromsaure Anilin, welches sich in der Kälte unverändert erhalten hatte, sobald es dem Einflusse derselben entzogen war, eine starke Temperaturerhöhung in Folge der gegenseitigen Reaction seiner Elemente, wodurch oft eine Entzündung des Gewebes entstand. Neuerdings hat nun Persoz versucht, das Anilinschwarz mittelst derselben Substanzen zu erhalten, aber ohne sie vorher zu mischen, und zwar mittelst Pulverisirung der Flüssigkeiten, indem man nämlich die Flüssigkeit mittelst einer schnell rotirenden Bürste in Staubform überführt und das vorübergezogene Gewebe von dem so erzeugten Sprühregen treffen lässt. Dabei konnte das zweifach-chromsaure Kali und das Anilinsalz bei der Temperatur und dem Concentrationsgrade angewendet werden, welche für die Erzeugung des Schwarz die vortheilhaftesten sind, ohne dass einer der obenerwähnten Uebelstände ein-

[redacted]

weniger Säure beimischt. Man muss sich jedoch stets innerhalb gewisser Grenzen halten, welche sich nicht ohne Nachtheile überschreiten lassen. Wendet man nämlich eine zu neutrale Lösung an, so entwickelt sich die Farbe nur schwierig oder gar nicht. Bei einem zu grossen Säurezusatz bildet sich dagegen das Schwarz so schnell, dass den zwei Flüssigkeiten nicht Zeit bleibt, sich gut zu mischen und in die Poren des Gewebes zu dringen, und wenn man dabei unter dem Einfluss einer gewissen Wärme operirt, ist man auch der Gefahr ausgesetzt, die Faser zu verbrennen.

Die Säuremenge, welche erforderlich ist, damit die Reaction vollständig eintritt, erscheint auf den ersten Blick auffällig, es ist aber zu berücksichtigen, dass in dem Maasse, als die Oxydation des Anilinsalzes auf Kosten des zweifach-chromsauren Kali bewirkt wird, letzteres Salz basische Elemente liefert, welche viel Säure sättigen. Bei einem schwachen Verhältniss von Säure muss daher in einem gegebenen Moment zwischen den angewendeten Substanzen eine Art Gleichgewicht bestehen, wobei die Reaction ganz unterbrochen wird. Die Oxydation würde folglich, wenn die Säure nicht im Ueberschuss vorhanden wäre, nur theilweise erfolgen und könnte in ihrer Entwickelung plötzlich innehalten. Trägt man jedoch, nachdem die Reaction zum Stillstand gekommen ist, auf einige Stellen des Gewebes Säure auf, so beginnt an diesen Stellen die Oxydationserscheinung und Entwickelung des Schwarz wieder. Vorläufige Versuche hinsichtlich des Säuerlichkeitsgrades der anzuwendeten Anilinsalze haben gezeigt, dass man auf die neutralen Salze ganz verzichten und Anilinlösungen verwenden muss, welche wenigstens 2 Molekül Säure auf 1 Molekül Base enthalten. Der Concentrationsgrad der Lösungen ist ebenfalls von Wichtigkeit. Aus Ersparnissgründen muss man die Flüssigkeiten so verdünnt als möglich anwenden, ohne jedoch den Verdünnungsgrad zu erreichen, welcher für die Bildung des Schwarz nachtheilig sein könnte. Aber ganz abgesehen von der ökonomischen Frage ist die Anwendung concentrirter Anilinlösungen auch mit dem Uebelstande verbunden, dass dann die Farbe nicht mehr schwarz erscheint, sondern an der Oberfläche des Gewebes eine dicke Schicht mit violettem oder braunem Reflex bildet.

Mit Berücksichtigung dieser verschiedenen Beobachtungen hat Persoz die Zusammensetzung der anzuwendenden Anilinlösungen bestimmt, welcher zum Vergleich die Zusammenstellung der als neutral betrachteten Salze beigefügt ist.

Salzsaures Anilin.

	neutral	zweifach-sauer	dreifach-sauer
Salzsäure des Handels .	10 Grm.	20 Grm.	30 Grm.
Anilin	10 „	10 „	10 „
Wasser	200 „	200 „	200 „

Schwefelsaures Anilin.

	neutral	zweifach-sauer	dreifach-sauer
Schwefel[illegible] [illegible]ndels	[illegible]	10 Grm.	15 Grm.
Anilin	[illegible]	10 ,,	10 ,,
Wasser	[illegible]	[illegible]0 ,,	200 ,,

Salpetersaures Anilin.

	neutral	zweifach-sauer
Salpetersäure des Handels	15 Grm.	30 Grm.
Anilin	10 „	10 „
Wasser	200 „	200 „

Das sehr saure Doppelsalz, das erhalten wird mit

Schwefelsäure	20 Grm.
Salzsäure . .	20 „
Anilin . .	20 „
Wasser . .	200 „

kann man benutzen, um das Braunroth auf Geweben zu erzeugen.

Die allgemeinen Folgerungen, welche der Verf. aus seinen Versu ziehen konnte, sind folgende: 1) die Anwendung der neutralen Anilin ist ganz zu verwerfen; 2) die zweifach-sauren Anilinsalze, besonders zweifach-schwefelsaure, geben genügende Resultate; vom salzsauren A giebt jedoch das dreifach-saure Salz bessere Resultate als das zweifach-s 3) die schwefelsauren Anilinsalze haben das Bestreben, ein röthliches Sch zu geben, hingegen die salzsauren und salpetersauren ein Schwarz violettem oder blauem Reflex; 4) ein Gemisch aus gleichen Raumth von zweifach-schwefelsaurem und zweifach-salzsaurem Anilin, wobei zwei Bestrebungen sich das Gleichgewicht halten können, liefert vortref Resultate; 5) es ist nothwendig, das zweifach-chromsaure Kali als zie concentrirte Lösung anzuwenden; die benutzte enthielt nicht wenige 80 Grm. Salz pro Liter.

Es ergiebt sich kein auffallender Unterschied in den Resultaten, man das zweifach-chromsaure Kali vor oder nach den Anilinsalzen anw oder auch gleichzeitig mit denselben. Man kann also das Gewebe a Grundirmaschine mit der Lösung von zweifach-chromsaurem Kali vollkom imprägniren und unmittelbar nachher die Anilinsalzlösung pulverisiren die beiden Salzlösungen in umgekehrter Ordnung anwenden, indem Pulverisirung ebenfalls zuletzt geschieht, vorausgesetzt dass die Flüssigk recht gleichförmig aufgetragen werden und das Gewebe gleichmässig d dringen. Um diese Bedingungen zu erfüllen, müsste man auf das gespannte Gewebe eine horizontale Bürste wirken lassen, welcher eine und hergehende Bewegung im verticalen Sinn ertheilt wird. Das Sc hat anfangs nicht die verlangte Farbe, sondern ist dunkelgrün, in Folg Einflusses der sauren Mischung, womit das Gewebe getränkt ist. Um Farbe in reines Schwarz überzuführen, braucht man nur, wie es fü gedruckte Anilinschwarz geschieht, das Gewebe in Wasser zu wasche es dann in einem heissen Seifenbad zu passiren. — Ebenso wie man Erzeugung des Schwarz beschleunigen kann, indem man das Verhältnis Säure erhöht, kann dies, und vielleicht vortheilhafter, geschehen, indem das Gewebe der Wirkung der Wärme unterwirft. Zu diesem Zwecke d es sich empfehlen, das Gewebe zuerst über heissen Platten und nachh einer Art Dampfkasten circuliren zu lassen, um es unmittelbar danach wa und in Seife passiren zu können. Es ist sehr wahrscheinlich, dass,

man vorher auf das Gewebe harzige oder fette Reservagen druckt, man leicht weisse Muster auf schwarzem Grund für Trauerartikel erhielte. Das beschriebene Verfahren zum Schwarzfärben der Baumwollgewebe dürfte mit geringen Abänderungen hinsichtlich der anzuwendenden Substanzen auch gute Resultate auf Wollenstoffen geben.

M Singer[1]) färbt Scharlach auf Baumwolle mit Rouge de Tournay auf folgende Weise. Man reinigt die Baumwolle sorgfältig und giebt ihr einen Grund mit Orlean. Darauf ausgewaschen, wird sie in ein Bad von essigsaurer Thonerde gebracht, in welchem sie sechs Stunden liegen bleibt, und endlich in einem warmem Bade mit Rouge de Tournay (einem Anilinfarbstoff) ausgefärbt. Rouge de Tournay kommt in Teigform in den Handel zum Preise von 14 Frcs. pro Kilogramm. Auf 10 Pfd. Garn genügt 1 Pfd. Rouge de Tournay. Man kocht für dieses Quantum 1 Pfd. Orlean mit 1 Pfd. Soda ab und stellt das Garn eine Stunde heiss auf, windet ab und beizt sechs Stunden mit einer 4° B. starken Lösung von essigsaurer Thonerde. Dann windet man gut ab und färbt in obigem Farbebade aus. Die Farbe zieht langsam an. Ist die Höhe der Nüance erreicht, so wird heraus genommen, abgewunden und in der Wärme getrocknet.

Für Scharlachroth auf Wolle und Seide empfiehlt B. Jegel[2]) (in Hof) die gleichzeitige Anwendung von Dinitronaphtol (Naphtalingelb) und Fuchsin. Je geringer die Menge Fuchsin ist, desto besser fallen die Nüancen aus. Man erhitzt eine verdünnte wässerige Lösung von Naphtalingelb bis nahe zum Sieden und fügt nun so viel Fuchsinlösung hinzu, dass die Menge des Fuchsins 2 Proc. des Naphtalingelbes beträgt und färbt damit Seide und Wolle. Die Lösungen von Naphtalingelb und Fuchsin darf man nicht in der Kälte mischen, denn es wird dadurch alles Fuchsin in amorphen Flocken ausgefällt und wenn man dann die Flüssigkeit mit dem Niederschlage zum Sieden erhitzt, so löst sich nur ein Theil des Fuchsins, ein Theil aber schmilzt gleich einem Harz und ballt sich zu einem grünen metallglänzenden Klumpen zusammen; in diesem Zustande ist die Flüssigkeit zum Färben ganz ungeeignet und auch dann noch, wenn man die heisse Flüssigkeit filtrirt, liefert sie keine schönen Nüancen.

Grenadefarbstoff. Seit längerer Zeit verwendet man an Stelle der Orseille in der Wollenfärberei die Farbstoffe, welche in der Fabrikation des Fuchsins als Nebenprodukte gewonnen werden und unter dem Namen Cerise, Anilin-Orseille u. s. w. in den Handel kommen. Während im Anfange die Rückstände von der Fuchsinfabrikation häufig genug ohne jede weitere Reinigung als Cerise vorkamen, hat man sich in neuerer Zeit bemüht, dieses durch unlösliche Stoffe bedeutend verunreinigte Farbmaterial durch Reinigung zu verbessern und so einen reinen Farbstoff zu liefern, welcher mit Vortheil auch für feinere Farben Anwendung finden kann. Die Fabrik von Rudolph Knosp in Stuttgart, welche auch das Cerise zuerst darstellte, liefert nun

---

1) M. Singer, Must. Zeit. 1872 Nr. 31; Polyt. Centralbl. 1872 p. 1298.
2) B. Jegel, *Bayer. Industrie-* u. Gewerbebl. 1872 p. 51; Dingl. Journ. *CCIII p. 423; Deutsche Industriezeit.* 1872 p. 98.

neuerdings [1]) nach Reimann's Färberzeitung unter dem Namen Grenade einen Farbstoff, welcher ein reines Granatbraun darstellt. Der Farbstoff zeigt nicht den schmutzig bläulich-rothen Ton der unter dem Namen Cerise u. s. w. im Handel vorkommenden, als Ersatz der Orseille benutzten Farbstoffe; er giebt vielmehr, für sich gefärbt, ein wirkliches Granatbraun, das durch Verbindung mit Indigocarmin, Picrinsäure, Curcuma und ähnlichen Farbstoffen leicht zu jeden Nüancen des Braun verwendet werden kann und den Farben eine Lebhaftigkeit verleiht, welche man bei den mit wirklicher Orseille hergestellten vergebens sucht. Der Farbstoff ist im Wasser vollkommen löslich und besitzt eine der des Fuchsins annähernd gleiche Ausgiebigkeit. Er unterscheidet sich schon dadurch wesentlich von dem Cerise, welches immer einen erheblichen Lösungsrückstand zeigte. Dabei ist der Farbstoff mit Leichtigkeit auf Wolle, wie Baumwolle und Seide, auf Leder, Holz u. s. w. zu fixiren. Für Wolle genügt die Anwendung von Weinsteinpräparat; Baumwolle macht nur eine Schmackirung oder Vorbereitung mit Stärke nöthig, während man bei Seide gar keines Beizmittels oder Zusatzes bedarf. Der Preis beträgt $2^1/_2$ Thlr. pro Pfd.

Ferd. Springmühl [2]) veröffentlichte einen lesenswerthen Aufsatz über die Anwendung des Glycerin in der Färberei.

Um schwarze Zeichnungen auf Stoffe zu drucken, empfahl E. Vial [3]) folgendes Verfahren. Taucht man einen Stoff (Baumwolle, Leinen, Seide, Papier) in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, lässt ihn ausrinnen und drückt darauf eine Platte von Zink, Blei oder Kupfer,

[redacted]

dickeren Stoffen muss das alte Verfahren beibehalten werden, denn die Lithographiesteine können dem bedeutenden Drucke nicht widerstehen.

P. Schützenberger und F. de Lalande[1]) (in Paris) liessen sich (für England) ein Patent auf das Drucken mit Indigo ertheilen. Die Farbenmischung ist weisser Indigo oder eine Metallverbindung von Indigo und ein Salz, in dessen Base weisser Indigo löslich ist, wie die Salze der Alkalien und alkalischen Erden, besonders jene von alkalischer oder schwachsaurer Reaction. Nach dem Drucken wird verdampft und oxydirt, nach vorgegangenem Ansäuern oder auch ohne solche Präparation. Die Specifikation, deren Details übrigens noch nicht veröffentlicht sind, erwähnt ferner einer als „Hydrosulfit" bezeichneten Indigküpe.

G. Rydill[2]) will das Entfärben wollener Gewebe, Tuchabfälle etc. bewirken durch Einwirkenlassen von verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, oder auch Aetznatron bei höherer Temperatur und vermehrtem Druck und zuweilen unter Anwendung des luftleeren Raumes.

Anwendung des künstlichen Alizarins in der Druckerei. In den Druckereien wendet man das künstliche Alizarin immer häufiger an, und in letzter Zeit hat man es besonders für den Druck von abgepassten Tüchern mit Kanten benutzt. Die Bequemlichkeit des Druckes und die Klarheit der Farben und der Dessins kennzeichnen auf das vorzüglichste den Werth des neuen Präparates. In einigen Ländern benutzt man jetzt das künstliche Alizarin im ausgedehntesten Maasse, besonders in Russland. Hier hat man das künstliche Alizarin schnell und gut verwenden gelernt, und gewisse Fabriken, wie die von Zündel[3]) haben das Krappverfahren bereits gänzlich verlassen. „So weit unsere Nachrichten reichen, entstanden 1872 in Deutschland vier grosse neue Fabriken für künstliches Alizarin, und es wäre an der Zeit, dass die Deutschen daran dächten, grosse Gesellschaften zu begründen für die Ausbeutung des Anthracengehaltes des Gastheeres. Freilich ist hierfür die Wissenschaft noch nicht am Ende oder nicht einmal zu einem guten Resultate gelangt, sondern die Ausbeute des Theeres an Anthracen ergiebt nur etwa 60 Proc. des wirklich darin enthaltenen Grundstoffes für das künstliche Alizarin." (Seit einem Jahre ist hierin viel geschehen! d. Red.)

Ch. Schwalbe[4]) (in Zürich) führte das Caseïn in der Milch durch Zusatz von Senföl in eine eiweissartige Substanz über, welche jedoch nach einer Notiz von E. Kopp in der Färberei und dem Zeugdruck das Albumin nicht zu ersetzen im Stande ist.

E. Dollfus[5]) lieferte eine vollständige Beschreibung der Fabrikation von Eieralbumin. Bekanntlich ist es die Gerinnbarkeit bei einer Temperatur von 60—70° C., welche die Verwendbarkeit des Albumins

---

1) P. Schützenberger u. F. de Lalande, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 735.
2) G. Rydill, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 540.
3) Zündel, Muster-Zeit. 1872 Nr. 35; Polyt. Centralb. 1872 p. 1298.
4) Ch. Schwalbe, Monit. scientif. 1872 Nr. 368 p. 687.
5) E. Dollfus, Deutsche Industriezeit. 1872 p. 312.

in dem Zeugdruck als Verdickungsmittel ermöglicht, indem solche Farben, welche sich auf andere Weise auf den Webstoff nicht dauerhaft anbringen lassen, mit Hilfe von wässeriger Albuminlösung verdickt aufdruckt und durch nachheriges Dämpfen fixiren kann. Anfang der 50er Jahre, als das Ultramarinblau Eingang in die Zeugdruckerei fand, wurde das Eieralbumin zuerst als Verdickungsmittel eingeführt und zwar anfänglich von englischen und französischen Kattunfabrikanten, erst später auch in den Wolldruckereien; bald fand das Verfahren auch in Deutschland Anwendung, doch galt es einige Zeit als Geheimniss und sollen verschiedene deutsche Industrielle, welche den Artikel zuerst auf Kattun ausbeuteten, anfänglich viel Geld damit verdient haben. Auch in der Photographie wird seit einiger Zeit behufs Herstellung eines besondern Fixirungsverfahrens Albumin in ziemlich bedeutender Quantität verwendet, wenngleich der Consum dieses Körpers in der Zeugdruckerei wohl der bedeutendste ist.

Zur Bereitung von Eieralbumin dienen zumeist die Hühnereier; Enten- und Gänseeier können zwar auch hierzu Verwendung finden, indess dürften sie wohl nur in seltenen Fällen ebenso billig zu beschaffen sein, als die ersteren und soll auch das aus ihnen gewonnene Albumin nicht so hell und farblos ausfallen, als das aus Hühnereiern; deshalb empfiehlt es sich, jene nur gemischt mit diesen zu verarbeiten, wenn sich ihre Verwendung als rentabel erweisen soll. Das reinste und vollkommen farblose Albumin gewinnt man aus den Kiebitzeiern, doch macht deren hoher Preis den Verbrauch zu technischen Zwecken zur Unmöglichkeit. Die Eier werden zunächst aufgeschlagen, eine Verrichtung, die am zweckmässigsten von weiblichen Arbeitern besorgt wird, und dss Eigelb sorgfältig vom Weiss getrennt. Etwaige faule oder angegangene Eier scheidet man hierbei sofort streng aus, da sie sonst das Produkt verderben würden, überhaupt ist bei dieser Fabrikation die grösstmögliche Reinlichkeit zu empfehlen, wenn man ein Albumin von vorzüglicher Qualität haben will. Das durch das Aufschlagen der Eier gewonnene Eiweiss wird hiernach durch ein feines Haarsieb geseiht, um es von allen Unreinigkeiten, wie Stroh, Stückchen von Eierschalen, Haupttheilchen, deren Hineingerathen während der vorhergehenden Operation meist unvermeidlich ist, zu befreien. Das Seihen geschieht mittelst eines Haarpinsels, ähnlich, wie wenn man Druckfarbe passirt, doch vermeidet man zu heftiges Rühren, weil sonst das Eiweiss zu Schaum geschlagen werden würde, und dann schwer durch das Sieb zu bringen ist. Alle Verunreinigungen bleiben auf dem Sieb zurück und man kann nun das Eiweiss gleich weiter verarbeiten; ist dies nicht möglich, so bewahre man es an einem kühlen Ort auf, doch ist es empfehlenswerth, wenn thunlich, nicht mehr aufzuschlagen, als man sofort weiter verarbeiten kann. Es gilt dies namentlich für die wärmere Jahreszeit, denn eben Frühjahr und Sommer sind die Zeiten, wo diese Art Fabrikation am besten betrieben wird, weil zu dieser Zeit die Eier am frischesten und auch am billigsten zu beschaffen sind. Bei einigermaassen regelmässigem Betrieb lässt es sich übrigens leicht bewerkstelligen, nicht mehr aufzuschlagen, als gleich weiter verarbeitet werden kann.

Das flüssige Eiweiss wird nun, um es in feste Form zu bring

Trocknung in der Trockenstube unterworfen. Man bedient sich zu diesem Trockenprocess eines Zimmers, welches je nach der Grösse durch ein oder zwei Fenster eben hinreichend mit Licht versorgt wird und heizt dieses mit einem Ofen, dessen Feuergase mittelst eines gemauerten, horizontal am Fusse der Trockenstubenwände hingehenden Canals in den Schornstein geleitet werden und somit die grösstmögliche Wärmemenge abzugeben im Stande ist. Dieser Canal wird zweckmässig aus Mauersteinen ausgeführt, die man mit gebrannten Thonfliessen verkleidet, oder noch besser mit glasirten Thonkacheln, ähnlich, wie sie bei den sogen. Berliner Oefen in Anwendung kommen, man erzielt nämlich hierdurch eine sehr gleichmässige Temperatur innerhalb der Trockenstube, bedingt durch die Eigenschaft dieser Kacheln, die Wärme viel gleichmässiger auszustrahlen, als es z. B. eiserne Rohrleitungen thun würden, und dieser Umstand ist bei dem auszuführenden Trockenprocess von ziemlicher Wichtigkeit. In dem Canal befinden sich an verschiedenen Stellen geeignete Oeffnungen, die mit eisernen Thüren verschlossen sind, um denselben nach Bedarf von Flugasche und Russ zu reinigen, die sich bei der horizontalen Lage des Canals leichter ansetzen, als in einem verticalen Zug. Die Feuerthür des Ofens befindet sich ausserhalb der Trockenstube, um den Ofen von aussen heizen zu können, damit das zu trocknende Produkt nicht etwa durch Kohlenstaub oder Asche verunreinigt wird. Innerhalb des Trockenraums sind hölzerne Lattenregale angebracht, so dicht als möglich; hierbei ist nur so viel freier Raum ausgespart, um innerhalb der Stube längs der Gestelle circuliren zu können. Auf diese Regale wird das flüssige Eiweiss in Porcellantellern zum Trocknen aufgestellt; am besten verwendet man Suppenteller, die in den Porcellanfabriken wegen Brandflecken, Fehlern in der Glasur oder kleiner Mängel in der Form u. s. w. ausgeschossen worden sind. Steingutteller würden sich zwar noch billiger stellen, als solche aus Porcellan, indess ist Steingut nicht so haltbar und somit leichter dem Zerbrechen ausgesetzt, als Porcellan, anderntheils wird bei ihnen durch das nachherige Abschaben des getrockneten Albumin leicht die Glasur abgesprengt; es entstehen hierdurch Risse, in denen sich nachmals das Albumin festsetzt und dann schwer daraus zu entfernen ist. In manchen Etablissements wendet man der Billigkeit halber statt Porcellanteller, da dieselben wegen ihrer Zerbrechlichkeit eine vorsichtige Behandlung erheischen, auch viereckige flache Kästen aus Zink- oder Weissblech an. Indess ist das auf diese Weise erzeugte Albumin niemals so schön im Aussehen, als das in Porcellantellern hergestellte, denn es löst sich nach dem Trocknen viel schwerer von der innern Wandung des Blechkastens los, man muss daher bedeutend mehr abschaben als bei den Tellern; hierdurch wird es aber auch viel mehr zerkleinert und verliert an Ansehen, denn je grösser und gleichmässiger die Albuminblätter sind, desto beliebter ist es bei vielen Consumenten, wenn auch zugegeben werden muss, dass dies vielfach auf Vortheil beruht, da ja nur die Ausgiebigkeit für die Qualität maassgebend sein kann.

sie auf die Regale gestellt hat,
nahezu gleiche Grösse

haben, so bedient man sich zur Füllung eines Hohlmaasses, welches genau so viel enthält als ein Teller fassen soll. Das Auffüllen der Teller vorher und nachheriges Aufstellen in die Regale ist nicht zu empfehlen, da man hierbei leicht Eiweiss verschüttet. Ist die Trockenstube beschickt, so beginnt man mit dem Heizen und bringt die Wärme innerhalb der Stube auf 35—40° C., doch überschreitet man diese Temperatur wenn möglich nicht. Da der Trocknenprocess je nach der Grösse der Stube mindestens 24—36 Stunden dauert, also ununterbrochen geheizt werden muss, so bringt man darin ein Controlthermometer an um die Arbeit des Heizers namentlich während der Nacht controliren zu können.

Um Luftwechsel innerhalb des Trockenraumes und somit ein schnelleres Trocknen zu erzielen, bringt man an der Thür in geringer Höhe vom Fussboden Oeffnungen an, die mit Schiebern verschliessbar sind, ebenso versieht man die Fenster in ihrem obern Theil mit kleinen Flügeln, welche nach Bedürfniss geöffnet oder geschlossen werden können. Durch Offenhaltung dieser Vorrichtungen strömt von unten durch die Thür kalte trockne Luft, während durch die Fensteröffnungen warme mit Wasserdämpfen gesättigte Luft austritt. Es ist nicht rathsam eine höhere Temperatur als die angegebene beim Trocknen anzuwenden, da das Albumin durch zu starke Hitze, die sich doch nicht gut im ganzen Trockenraum durchweg gleichmässig erzielen lässt, leicht in unlösliche Form übergeführt werden könnte. Auch ist es nicht zweckmässig eine niedrigere als die angegebene Temperatur in Anwendung zu bringen, weil sonst das Eiweiss zu lange Zeit zum Trocknen benöthigen und hierbei in Fäulniss übergehen würde. Dieser Umstand ist namentlich aber auch dann zu befürchten, wenn durch Unvorsichtigkeit des mit dem Aufschlagen der Eier betrauten Personals fauliges oder schon angegangenes Eiweiss in die zu trocknende Portion gerathen ist. Man bemerkt dann alsbald während des Trocknens, wie in einzelnen Tellern, in denen in Fäulniss übergegangenes Eiweiss gemischt mit frischem sich befindet, das Eiweiss eine dunkle Farbe annimmt, welche schliesslich scheinbar ganz schwarz wird; es tritt auch zugleich der widerwärtige Geruch nach fauligen Eiern auf und derartiges Eiweiss ist trotz anhaltenden Heizens nur höchst schwierig trocken zu erhalten. Es ist wohl selbstverständlich, dass ein gewissenhafter Fabrikant derartiges verdorbenes Albumin nicht unter das tadellose Fabrikat mischt, da der Consument hierdurch entschieden benachtheiligt würde, auch liegt es in seinem Interesse dies nicht zu thun, denn einestheils bringt solches Albumin von schlechter Qualität, wenn es unter die guten Sorten gemischt wird, denselben einen unangenehmen Geruch bei und anderntheils liegt auch die Gefahr nahe, dass damit die gute Waare verdorben wird, denn beim längern Lagern wird dadurch dem guten Fabrikat die Fähigkeit mitgetheilt, leichter in Fäulniss überzugehen; hierdurch büsst dasselbe an seiner Löslichkeit in Wasser wesentlich ein, wird somit weniger ausgiebig und ist auch in gelöstem Zustand weit leichter dem Verderben und Fauligwerden ausgesetzt. — Ist das Albumin genügend getrocknet, was man daran erkennt, dass es sich von den Tellern leicht in Blättern loslöst, so hört man mit Heizen auf, nimmt die Teller mit dem getrockneten Produkt heraus und ersetzt dieselben

durch andere leere, die man von neuem füllt, beginnt somit dieselbe Operation mit einer andern Portion flüssigen Eiweiss von neuem.

Das getrocknete Albumin wird nun von den Tellern entfernt; indem man sie umkippt, blättert das Albumin ab und durch Schaben mittelst eines kupfernen meiselartigen Instruments befördert man das Loslösen desselben von der innern Telleroberfläche. Das auf die beschriebene Weise erzeugte Albumin wird nun in dieser Gestalt in den Handel gebracht und zwar unter dem Namen bonbonartiges oder Blätter-Albumin; dasselbe muss durchsichtig und möglichst farblos sein, darf auch beim Lösen in Wasser nur ganz wenig unlöslichen Rückstand hinterlassen und soll eine möglichst klare Lösung geben. Man trifft öfters im Handel gemahlene Albuminsorten, dieselben sind aber meist von geringerer Qualität als die blätterartigen, denn manche Fabrikanten, die bei Herstellung dieses Products nicht mit der nöthigen Sorgfalt verfahren und hierdurch ein Albumin von weniger gutem Aussehen erhalten, suchen diesem Uebelstand dadurch abzuhelfen, dass sie es nach dem Trocknen mahlen, wodurch allerdings die Farbe zwar wesentlich heller, die Qualität des Products aber keineswegs gebessert wird. — Für den Kattundruck, namentlich den Walzen- und Perrotinendruck, verwendet man meist nur Albumin von bester Qualität, da Druckfarben aus geringen Albuminsorten hergestellt sich nicht so schön drucken lassen, als solche aus prima Qualitäten bereitete, namentlich wenn es sich um den Druck feiner Dessins handelt. Für den Wollendruck, sowie zum Erzeugen schwerer Muster auf Cattun, überhaupt für den Handdruck, lassen sich auch wohl geringere Albuminsorten verwenden, namentlich, wenn sich dieselben, wie dies meist der Fall, wesentlich billiger stellen. Da bei Wollendruck Albumin fast lediglich zum Bedrucken mit Ultramarinblau verwendet wird, so lassen sich hierbei auch mehr oder weniger gefärbte Albuminsorten verarbeiten, was für Cattundruck, wenn es sich um Herstellung zarter Farben, wie z. B. Guignets Grün handeln sollte, entschieden nicht rathsam wäre. — Bei der Albuminfabrikation aus Eiern erhält man, wie früher erwähnt, das Eigelb als Nebenprodukt, für welches man eine zweckmässige Verwendung finden muss, wenn diese Art Industrie lucrativ sein soll. Manche Fabrikanten verkaufen ihr Eigelb gleich im frischen Zustand an Maccaroni- und Nudelfabriken, sowie an Conditoreien, doch genügt diese Art Absatz bei einigermassen grösserm Betrieb oft nicht. Es wird daher das Eigelb meist ähnlich wie das Eiweiss getrocknet und in fester Form in den Handel gebracht. In diesem Zustand verwenden es zumeist die Glacéhandschuhfabriken, welche bekanntlich zur Sämischgerberei des Handschuhleders Eidotter benutzen müssen. Letztere ziehen indess auch das frische Eigelb vor, schlagen daher oft die Eier selbst auf und bringen das Eiweiss getrocknet in den Handel. Dies geschieht namentlich von den thüringischen Handschuhfabriken, welche von dem als Nebenprodukt gewonnenen Albumin ziemlich bedeutende Quantitäten auf den Markt bringen und dasselbe meist sehr billig verk[illegible] ist indess meist von sehr untergeordneter Qualität, da [illegible] erstellung nicht mit der nöthigen Sorgfalt ve[illegible] her z. B. zum Walzendruck gar ni[illegible] deutende Glacé-

[redacted]

handschuhfabriken bestehen, welche sich zumeist ihr Eigelb durch Aufschlagen von Eiern selbst herstellen, wird das dabei resultirende Eiweiss bei den Bäckern in der Stadt auf den Backöfen nebenbei getrocknet, so dass es nicht auffallen kann, wenn dasselbe oft nicht zum Besten ausfällt und namentlich viel Unreinigkeiten enthält. Die rationellste Art der Albuminfabrikation ist jedenfalls die, welche von den österreichischen Fabrikanten betrieben wird; überhaupt sind Böhmen und Mähren die Länder, wo weitaus das grösste Quantum des in der Industrie consumirten Albumin producirt wird, weil dort die Hühnereier sehr billig und in grossen Quantitäten zu beschaffen sind. Die böhmischen und mährischen Albuminfabrikanten haben ausser in den Orten, wo sie die Fabrikation betreiben, in vielen anderen Städten Eieraufschlagstellen, wo Hühnereier täglich aufgeschlagen werden und die dabei gewonnenen Dotter sofort im Detail an die Haushaltungen für Küchenzwecke verkauft werden. Auf diese Weise wird jedenfalls der beste Preis und somit die zweckmässigste Verwerthung für die Eidotter erzielt. Das Eiweiss wird gesammelt und an die betreffende Fabrik zur weiteren Verarbeitung spedirt. Da frische Eier nur im Frühjahr und Sommer zu beschaffen sind, so müssen Albuminfabriken, die jahrein, jahraus fabriciren wollen, sich Vorräthe von Eiern zulegen. Um diese Eiervorräthe vor dem Verderben zu conserviren, benutzt man vielfach folgendes Verfahren: Die Eier werden in Weidenkörbe gepackt und diese Körbe in gemauerte Gruben gesetzt, welche man hierauf mit Kalkwasser anfüllt; diese Gruben bedeckt man mit Brettern und schüttet im Winter, um das Ausfrieren zu verhindern Haufen von Stroh und Dünger darauf. Auf diese Weise sollen sich die Eier sehr gut frisch erhalten und vor dem Verderben geschützt sein.

Die Verwendung von Albumin in den Druckereien hat, abgesehen von dem hohen Preis, den dieses Verdickungsmittel hat, auch noch den grossen Nachtheil, dass damit angemachte Druckfarben sich meist nicht lange frisch erhalten, sondern, namentlich in der wärmern Jahreszeit, oft schnell durch Fäulniss verderben und somit werthlos werden. Man muss sich daher die Albuminlösungen stets frisch vorher bereiten und die damit verdickte Farbe so schnell als möglich verarbeiten und thunlichst aufarbeiten. Namentlich hüte man sich, solche in Fäulniss übergegangene Lösung zum Verdicken von Farben zu verwenden oder faulig gewordene Farbenrester zu verarbeiten, da selbige durch das Dämpfen nicht mehr haltbar auf dem Webstoff fixirt werden können, sondern die Farbe beim nachherigen Spülen der Stücke im Wasser heruntergewaschen wird. Da Stoffe von Quecksilbersublimat und Kreosot, welche man in der Druckerei öfters in kleinen Mengen fertigen Druckfarben oder Lösungen von Verdickungsmitteln zusetzt, um deren Faulig- oder Schimmligwerden zu verhüten, mit Albuminlösungen unlösliche Verbindungen eingehen, so ist erklärlich, dass ihr Zusatz bei Albuminfarben von keinem Nutzen sein kann; es bleibt daher eben nichts anderes übrig, als nicht mehr von derartigen Farben vorräthig zu bereiten, als man bald aufarbeiten kann. Vor Kurzem empfahl E. Jacobsen einen Zusatz von 2 bis 3 Procent Chloralhydrat zu Albuminlösungen, um dieselben vor der Fäulniss längere Zeit zu schützen, indess ist es nicht bekannt, in wie weit dieses antiseptische

Mittel sich für Albumin bewährt und dadurch Eingang in die Praxis gefunden hat.

Ueber den nämlichen Gegenstand verbreitet sich auch Edm. Campe[1]) (in Brünn) auf Grund eigener Erfahrungen. Wir geben im Nachstehenden seine Mittheilungen über Blutalbumin im Wesentlichen wieder. Um ein möglichst helles Blutalbumin zu gewinnen, ist bei dem Schlachten der Rinder und Schafe dem Auffangen des Blutes die grösste Sorgfalt zuzuwenden. Eine Hauptbedingung ist daher, das Local, wo man die Heber- und Siebschüsseln aufgestellt hat, möglichst nahe am Schlachthause zu haben. Dollfus-Galline behauptet zwar[2]), dass man das geronnene Blut sogar eine halbe Stunde weit ohne Gefahr für das Product transportiren könne; nach Campe's Erfahrung tropft jedoch, je kürzer der Weg zum Arbeitslokal ist und je schneller man das Blut, in Würfel zerschnitten, auf die Siebe bringt, desto heller und reiner auch das Serum ab. Wenn thunlich, soll man das Serum unmittelbar neben dem Schlachthause oder in demselben abziehen und das Blut nicht länger als $^1/_2$ bis 1 Stunde nach dem Auffangen desselben auf die Siebe bringen. Ein weiteres Transportiren des Blutes gibt stets ein röthlich gefärbtes Serum und in Folge dessen auch mehr oder weniger dunkel gefärbtes Albumin. Im Sommer zeigen sich diese Uebelstände ganz besonders, da durch die Wärme das Blut viel weniger leicht gerinnt.

Nachdem man nun das frischgestockte Blut in Würfel, ca. 25 Millim. lang und 25 Millim. breit, zerschnitten hat, bringt man es auf die Siebe und lässt hierauf 40 bis 48 Stunden lang das Serum abtropfen. Anfangs tropft dasselbe mit Blutkügelchen roth hindurch, jedoch schon nach einer Stunde geht es vollkommen rein und zwar je nach der Raçe der Ochsen entweder tief goldgelb (ungarische und galizische Ochsen) oder hell weingelb. Nach 40 bis 48 Stunden zieht man von den Heberschüsseln das Serum klar ab, wobei man die Vorsicht anwenden muss, dass von dem am Boden befindlichen rothen Blutfarbstoff nichts mit abläuft. Um dies zu vermeiden, hat Campe die Heberschüsseln am Boden etwas gewölbt herstellen lassen, um einen tiefen Punkt zu bekommen, und den Einsatz, worin der Kork für das Heberrohr sitzt, ca. 3 Millim. über dem innern Boden einlöthen lassen. An Ausbeute erhielt Campe ca. 25 bis 30 Procent Serum; die Blutschüsseln hielten ca. 16 bis 18 Pfund Blut und gaben 4 bis $4^1/_2$, auch 5 Pfund Serum.

Nachdem alle Schüsseln abgegeben sind, schüttet man das gesammte Serum in aus weichem Holz angefertigte Kübel von 3 bis 4 Centner Inhalt; dies richtet sich natürlich nach dem zu Gebote stehenden Serum. Die Kübel, welche oben weiter als unten sind, bohre man 5 bis 8 Centimeter vom Boden an und stecke Holzhähne hinein. Es kommt nun für die weitere Verarbeitung des so gewonnenen Serum darauf an, ob man Natur-Albumin, d. h. ohne Glanz, oder sogen. Patent-Albumin, d. h. mit Glanz, erzielen will. Um Natur-

---

Journ. C[illegible] p. 56; Deutsche Industriez. 1872

Albumin zu fabriciren, hat man nur nöthig, auf je 1 Centner Serum $^1/_4$ Pfund Terpentinöl eine Stunde lang darunter zu peitschen. Campe verwendete dazu ein an einem Stab befestigtes kreisrundes Bret von ca. 0,3 Meter Durchmesser, welches mit Löchern durchbohrt ist. Der Zusatz von Terpentinöl scheint zweierlei, vielleicht dreierlei Wirkung zu haben: 1. entwickelt sich durch das Peitschen mit Luft Ozon, welches hierbei bleichend auf das Serum wirkt, 2. wirkt der Zusatz conservirend auf das Serum und 3. auch klärend. Das Serum bleibt dann ca. 24 bis 36 Stunden ruhig bedeckt stehen; an der Oberfläche scheidet sich das Terpentinöl, gemengt mit einem schmierigen, grünlich-weissen Fett, aus; hierauf wird durch den 5 Centimeter über dem Boden angebrachten Holzhahn das so abgeklärte Serum abgezogen. Die zuerst ablaufende halbe Maass nehme man weg, da dieser Theil immer etwas trübe ist; das übrige Serum bringt man nach dem Abziehen sofort in die Trockenstube zum Eintrocknen. Hierzu verwendete Campe gepresste, mit Oelfarbe und Lack überzogene und eingebrannte eiserne Tassen, ca. 0,3 Meter lang, 0,16 Meter breit und 2 Centimeter tief. Die Temperatur der Trockenstube soll, wenn man eingiessen lässt, immer etwa 50 ° C. betragen; ist alles auf den Tassen, so lässt man die Temperatur schnell auf $52^1/_2$ bis 55 ° C. steigen und erhält diese Temperatur zwei Stunden lang, ohne ein Dunstventil zu öffnen. Nach dieser Zeit öffnet man alle Dunstventile und lässt die Temperatur auf $47^1/_2$ bis 50 ° C. zurückgehen, bei welcher auch bis zum Ende geblieben wird. Hier und da öffne man die Dunstventile, um die feuchte Luft durch trockene zu ersetzen. In 30 bis 36 Stunden bekommt man in der Regel das Zimmer trocken. Um einen schnellen Luftwechsel zu erzielen, hat Campe in dem Mauerwerk am Fussboden Lufteinströmungen angebracht; die Ausströmungen sind natürlich an der Decke und münden über das Dach. In jedem Zimmer waren deren 4 Stück aus Eisenröhren von 0,3 Meter Weite; Zinkrohre dürften, da sie weniger rosten, vielleicht noch zweckmässiger dazu sein.

Um aus dem Serum das sogen. Patent-Albumin mit schönem Glanz zu erzeugen, mischte Campe pro 1 Centner Serum $6^2/_3$ Quentchen engl. Schwefelsäure und $12^1/_2$ Loth concentrirte Essigsäure von 1,040, zusammen; nachdem die Mischung eine Stunde gestanden, wurde sie mit ca. 6 Pfund Wasser verdünnt und unter Umrühren in ganz schwachem Strahl in das Serum eingeführt; hierauf wurde noch pro 1 Centner Serum $^1/_4$ Pfund Terpentinöl zugegeben und dann 1 bis $1^1/_2$ Stunden fleissig gepeitscht. Durch den Säurezusatz verändert das Serum in wenig Minuten seine Farbe, selbst schwach röthlich gefärbtes Serum wird farblos und gibt noch helles Product. Nachdem das so behandelte Serum ebenfalls 24 bis 36 Stunden der Ruhe überlassen geblieben, wird es wie früher abgezogen, jedoch vor dem Einsetzen in das Trockenzimmer mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, um jede Spur freier Säure zu entfernen. — Dieses Product besitzt nach dem Trocknen ein schönes Aussehen, indem es eine glänzende, spiegelglatte Oberfläche zeigt, blond von Farbe ist und, wenn vorsichtig getrocknet, lässt seine Löslichkeit in Wasser nichts zu wünschen übrig. Was die Ausbeute anbelangt, so erhält man aus 10 Centner Serum 1 Centner trockenes Blutalbumin.

Damit das fertige Albumin sich leicht von den Tassen ablöst, lässt man dieselben mit warmgemachtem Rindstalg abreiben. Dem Blut wird zur Fabrication des sogen. Prima-Blutalbumin nur ein Theil seines Eiweissgehaltes entzogen, der Rest wird zur Darstellung des Secunda- und Tertia-Blutalbumin verwendet. Die zweite Sorte ist mehr ein Fabricat des Zufalls, da man hierzu nur das Serum derjenigen Schüsseln verwenden kann, welche durch irgend welche Umstände ein rothgefärbtes Serum geschwitzt haben; auch werden hierzu die letzten blass roth gefärbten Flüssigkeiten bei dem Abziehen des Serum zu Primawaare genommen. Die Behandlung zu Secunda ist dieselbe, wie die zu Prima angegebene; man nennt das Versetzen mit Säure und Terpentinöl das „Raffiniren" des Serum. Es kommt aber hinsichtlich der Rentabilität der ganzen Fabrication sehr darauf an, das Blut vollkommen auszunutzen, und erzeugt man als letztes Albuminproduct das sogen. Tertia-Albumin, welches in den Zuckerraffinerien in bedeutenden Mengen verwendet wird. Das auf den Sieben zurückgebliebene Blut in Würfelform kommt in ein Fass mit doppeltem Boden, wovon der eine ca. 0,2 bis 0,3 Meter vom untern entfernt und mit Löchern von 13 Millimeter ausgebohrt ist; auf die Blutwürfel schütte man hinreichend Wasser, nehme auch hierzu alle Reste von der Gewinnung des Serum Nr. 1, d. h. den rothen Schlamm, welcher in den Heberschüsseln abgesetzt ist, und arbeite es tüchtig mit den Händen durcheinander. Die zwischen den Boden sich ansammelnde Flüssigkeit mache man mit wenig Ammoniak schwach alkalisch und bringe sie in die Trockenstube. Dieses Product glänzt ebenfalls und ist das sogen. Tertiaalbumin. Das im Fass zurückgebliebene Blut liess Campe dann zwischen zwei ineinandergreifenden Stachelwalzen passiren, um einen gleichmässigen Brei daraus zu bekommen, und in einem etagenförmig gebauten Trockenofen bei ca. 62 bis 75 ^{0} C. austrocknen. Verwendet werden hierzu 0,6 Meter lange und 0,3 Meter breite Eisenblechschüsseln, welche ca. 40 Millimeter tief sind. Die Verwendung des Productes ist eine ziemlich ausgedehnte und wurden, pro Centner 7 bis 8 fl. bezahlt. Um diese Blutrückstände noch besser zu verwerthen, liess sie Campe mit menschlichen festen Excrementen und Knoppernmehl in Ziegelform schlagen, an der Luft abtrocknen und schliesslich auf der Poudrettemühle zu Pulver mahlen. Die so erhaltene „Blutpoudrette" liefert einen recht guten Dünger mit ca. 6 Procent Stickstoffgehalt, der sich für Gramineen und Leguminosen von vorzüglicher Wirkung zeigte. — Das ausgewässerte und getrocknete Blut zeigte nach Untersuchungen von Stöckhardt, Reichardt, Wolf und Kohlrausch einen Gehalt von $9^1/_2$ bis 12 Proc. Stickstoff und 1 Procent Phosphorsäure.

Der hohe Preis des Albumin, sowie die eben angeführten Uebelstände, die dasselbe bei seiner Verwendung zeigt, haben sehr bald, nachdem es Eingang in der Technik gefunden hatte, das Bestreben erzeugt, das Albumin durch billigere und zweckmässigere Mittel zu ersetzen und sind dann auch alsbald mannigfache Stoffe zu diesem Zwecke in der Praxis versuchsweise eingeführt worden, ohne doc[illegible] des Albumin entbehrlich gemacht zu haben; nam[illegible] sëin und der vegetabilische Kleb[illegible] ieb, erfolgreichen

Ersatz für das Albumin bieten zu können; indessen haben sich diese beiden Körper, sowie noch so manche andere in Vorschlag gebrachte Ersatzmittel für diesen Zweck auf die Dauer nicht bewähren können. Es fehlen ihnen eben die Eigenschaften, welche bisher dem Albumin einzig und allein eigenthümlich waren und dessen Verwendung als Verdickungsmittel bedingen, nämlich: Löslichkeit im Wasser, verbunden mit Klebrigkeit der Lösung, Unlöslichwerden derselben in der Hitze, ohne doch anders, als geschmeidig zu bleiben. — Mitte der fünfziger Jahre bereits setzte die Mülhauser *société industrielle* einen Preis von 17,500 Francs aus für Erfindung eines Stoffes oder Verfahrens, welches Albumin in jeder Hinsicht in der Zeugdruckerei ersetzen könnte, doch hat sich bis jetzt noch niemand finden wollen, dem dieser Preis zuerkannt worden wäre. Zwar schlug im Jahre 1860 G. Leuchs [1]) in Nürnberg vor, die in den nordischen Fischschlächtereien an den Küsten Schwedens und Norwegens beim Ausschlachten der Seefische zum Zweck des Einsalzens und Räucherns massenhaft erhaltenen Fischroggen, welche einen sehr bedeutenden Gehalt an thierischem Eiweiss besitzen, aber bisher als werthlos erachtet, höchstens Verwendung zu Dünger fanden, auf entsprechende Weise zur Albumindarstellung zu benutzen; sein Vorschlag hat sich indess nur einen *succès d'estime* erworben, denn A. Dollfus, [2]) welcher auf Veranlassung der genannten Gesellschaft nach Norwegen ging, um an Ort und Stelle Versuche darüber anzustellen, wie sich diese Fischroggen zweckmässig zur Albuminfabrication verwenden lassen, gab sein Urtheil dahin ab, dass sich diese Art der Albuminbereitung practisch nicht ausführen lasse, da das dabei gewonnene Albumin für Druckereizwecke vollständig untauglich sei. Es stellte sich nämlich heraus, dass es trotz vielfacher Versuche unmöglich war, das Eiweiss so darzustellen, dass es frei von den das Albumin enthaltenden hautartigen Eihülsen war und ist ersichtlich, dass ein derartiges mit feineren oder gröberen unlöslichen Körperchen gemischtes Product für Druckzwecke nicht zu verwenden ist. Leuchs wurde zwar für seine Idee von Seiten genannter Gesellschaft mit der grossen goldenen Medaille bedacht, der Preis von 10000 Francs ist indess heut noch zu beheben.

Ausser aus Hühnereiern wird auch bekanntlich aus Blut thierisches Albumin in grossen Quantitäten fabrikmässig gewonnen und es vermag dieses Blutalbumin das aus Eiern in vielen Fällen vortheilhaft zu ersetzen, namentlich deshalb, weil es wesentlich billiger im Preis ist. Es ist indess meist viel dunkler in der Farbe und lässt sich daher zum Bedrucken mit hellen Farben nicht verwenden. Auch hat diese Art Albumin in noch weit höherm Grad als das aus Eiern den Uebelstand, dass seine Lösungen und die damit verdickten Farben noch schneller in Fäulniss gerathen und schnell verderben; ganz besonders aber hält es sich schwer längere Zeit in trocknem Zustand, ohne zu verderben, indem es schwer löslich ist und somit die Ausgiebigkeit wesentlich beeinträchtigt wird. Diese Umstände scheinen daher zu rühren, dass es behufs seiner Bereitung schon in halbwegs fauligen Zustand über-

1) Jahresbericht 1860 p. 504; 1861 p. 595.

2) Jahresbericht 1860 p. 504

geführt werden muss, wodurch, wie schon früher erwähnt, die Fähigkeit, sich später leicht weiter zu zersetzen, wesentlich befördert wird. Sollte es indessen gelingen, ein zweckmässigeres Verfahren zu seiner Gewinnung als das bisher übliche ausfindig zu machen, wodurch ein helleres, weniger der freiwilligen Zersetzung unterworfenes Product erzielt würde, so dürfte das Eieralbumin durch diesen analogen Stoff aus Blut im Bereich der Technik mit Vortheil ersetzt werden, um so mehr, da der Preis des thierischen Blutes kaum so bald eine Steigerung erfahren dürfte, während die Hühnereier alljährlich theurer werden.

Zum Schluss sei hier noch der Verfälschungen, sowie der Werthbestimmungen käuflicher Albuminsorten gedacht.

Wie viele technische Producte, so ist auch das Albumin wegen seines hohen Preises vielfach Verfälschungen unterworfen und sind dies hauptsächlich Zusätze von billigeren Klebstoffen, wie Gummi arabicum und senegal, sowie von Dextrin, welche natürlich für den Zweck, zu dem man Albumin verwendet, absolut werthlos, ja sogar schädlich sind. Da gewissenlose Fabricanten die Mischung mit diesen billigeren Stoffen meist nicht mit dem fertigen trockenen Product vornehmen, sondern gleich beim Eintrocknen des flüssigen Eiweiss die betreffenden Lösungen der Verfälschungsmittel zusetzen, so ist ersichtlich, dass das Aussehen einer solchen verfälschten Albuminsorte kein Kriterium für dessen Reinheit sein kann, da man in diesem Zustande etwaige Verfälschungen mit dem Auge unmöglich erkennen kann. Die gewöhnliche Art, wie man Albumin auf seine Reinheit prüft, ist die Probe der Ausgiebigkeit einer zweifelhaften Albuminsorte, verglichen mit einer reinen Sorte von bekannter Ausgiebigkeit, indem man aus beiden Gattungen Druckfarbe anmacht, dieselbe druckt, dämpft, mit Wasser spült, trocknet und nachher beide Proben mit einander vergleicht. Ist die fragliche Probe verfälscht oder enthält sie viel unlösliches Albumin, so muss die Ausgiebigkeit natürlich eine geringere sein und die Farbe wird sich dann theilweise vom Stoff haben herunterwaschen lassen. Bei einiger Uebung kann man solche Proben schnell anstellen und mit einiger Sicherheit den Werth einer fraglichen Albuminsorte bestimmen, obgleich zugegeben werden muss, dass geringe Verfälschungen von einigen Procenten kaum erkennbar sein werden. M. Ziegler hat in der industriellen Gesellschaft zu Mülhausen eine Methode mitgetheilt, [1]) den Werth von Albuminsorten mit Sicherheit zu bestimmen, welche darauf beruht, dass eine gewogene Menge des zu prüfenden Albumin in Wasser gelöst und die Lösung, nachdem sie klar abgesetzt hat, in eine kochende Alaunlösung getröpfelt wird. Dadurch wird selbstverständlich sämmtliches Albumin coagulirt, das Coagulum wird auf ein gewogenes Filter gebracht, wiederholt mit Wasser ausgesüsst, dann bei 100 ^{0} getrocknet und nachher gewogen. Die gefundenen Zahlen sollen nach Ziegler den wirklichen Gehalt an Albumin repräsentiren, da Verfälschungen, wie Gummi oder Dextrin, nicht mit coagulirt und ausgefällt werden könn[illegible] diese Methode geprüft hat, fand in-

---

[illegible] ethod [illegible] Albuminprüfung,

dessen, dass das Verfahren für Verfälschungen mit Gummi zu niedrige Resultate ergibt, indem durch den Gummi ein Theil des Albumin am Gerinnen verhindert wird. Da aber Gummi bei der Anwendung des Albumin in der Druckerei wahrscheinlich dieselbe Wirkung ausübt, so dürften die nach Ziegler's Methode erhaltenen Zahlen dennoch den richtigen Werth des Albumin angeben. Mithin ist nach de Coninck das Ziegler'sche Verfahren, wenn auch nicht zur Bestimmung des absoluten Gehaltes an Albumin, doch zur Bestimmung des relativen Werthes verschiedener Albuminsorten für den Zeugdruck geeignet.[1])

Zur Werthbestimmung des Albumin für die Zeugdruckerei,[2]) für welche die Eigenschaft, in der Wärme zu gerinnen (coaguliren), ausschlaggebend ist, ermittelt Ziegler[3]) direct die Menge des coagulirbaren Stoffes, der in dem Albumin vorhanden ist. Das Princip des Verfahrens beruht darauf, dass eine bestimmte Menge des zu prüfenden Eiweisses in Wasser gelöst, eine bestimmte Menge der Lösung in eine coagulirende Flüssigkeit gebracht und der Niederschlag nach dem Waschen und Trocknen gewogen wird. Die Schwierigkeit liegt hierbei in der Wahl der coagulirenden Flüssigkeit; die besten Resultate erlangte Ziegler mit einer kochenden Alaunlösung. 20 Gramm Eiweiss werden in 1 Deciliter Wasser gelöst, die Lösung durch ein seidenes Sieb passirt und einige Zeit stehen gelassen. Von der klaren Flüssigkeit zieht man mit der Pipette 10 Kubikcentimeter ab und bringt dieselbe tropfenweise in eine Porcellanschale, die eine kochende 20 procentige Alaunlösung enthält. Das Ganze bringt man in einen graduirten Probircylinder, lässt den Niederschlag absetzen, beobachtet sein Aussehen und Volumen, wäscht ihn auf einem Filter mit kochendem Wasser aus, trocknet und wiegt ihn. — Die Controlversuche von de Coninck[4]) ergaben, dass der Niederschlag keine beachtenswerthen Mengen Thonerde enthält, dass aber doch das Verfahren nur zur vergleichenden Werthbestimmung verschiedener Albuminsorten, nicht zur absoluten Messung des coagulirbaren Albumin brauchbar ist. So wurden 4 Lösungen hergestellt, von denen

Nr. 1	20 Gramm gutes Albumin			
Nr. 2	16 ,, ,, ,,	und	4	Gramm Gummi
Nr. 3	14 ,, ,, ,,	,,	6	,, ,,
Nr. 4	12 ,, ,, ,,	,,	8	,, ,,

in je 1 Deciliter Wasser gelöst enthielt. Bei der Prüfung ergaben Nr. 1 und Nr. 2 einen Niederschlag von 70, Nr. 3 von 50 und Nr. 4 von 45 Kubikcentimeter; derselbe bestand aus Fasern, die um so feiner waren, je höher der Gummigehalt; Nr. 3 und 4 gaben nur leichte Flocken. Die Niederschläge wurden auf dem Filter so lange mit kochendem Wasser ausgewaschen, bis

1) Vergl. ferner Scheurer-Kestner's Methode der Albuminprüfung, Jahresbericht 1861 p. 595.

2) Vergl. Jahresbericht 1863 p. 619, 620; 1865 p. 665.

3) Ziegler, Bullet. de la soc. industrielle de Mulhouse 1872 XLI p. 259; Dingl. Journ. CCV p. 454; Polyt. Centralbl. 1872 p. 534; Chem. Centralbl. 1872 p. 381; Deutsche Industriezeit. 1872 p. 205.

4) de Coninck, Bullet. de la soc. industrielle de Mulhouse 1872 XLI p. 269.

das Waschwasser auf Ammoniakzusatz keinen Thonerdeniederschlag mehr gab, einige Stunden bei unter 100 ° C. getrocknet und nach dem Erkalten gewogen. Wir stellen nachstehend die gefundenen Gewichte der Niederschläge mit denen zusammen, die sich durch Rechnung ergeben, wenn man voraussetzt, dass das Gewicht des Niederschlages direct dem Albumingehalt proportional sei:

	gefunden	berechnet
Nr. 1	1,58 Gramm	1,58 Gramm
Nr. 2	1,10 ,,	1,18 ,,
Nr. 3	0,90 ,,	1,03 ,,
Nr. 4	0,60 ,,	0,74 ,,

Es zeigt sich also eine ansehnliche Differenz, die um so höher ist, je grösser der Gummizusatz. Eine gleiche Versuchsreihe wurde mit Albumin angestellt, das mit Dextrin versetzt war. Nr. 1 war reines Albumin, Nr. 2 enthielt 10 Procent Dextrin, Nr. 3 20 Procent, Nr. 4 40 Procent, Nr. 5 50 Procent und Nr. 6 70 Procent. Der Niederschlag von Nr. 1 bestand aus grossen, undurchsichtigen Fasern, Nr. 2 aus feineren, aber noch unterscheidbaren, Nr. 3 aus noch feineren zusammengebackenen Fasern; die übrigen Proben gaben Niederschläge, die um so flüssiger waren, je höher der Dextringehalt. Das Volumen der Niederschläge betrug bei den drei ersten Proben 70 Kubikcentim., bei Nr. 4 50, bei Nr. 5 45 und bei Nr. 6 35 Kubikcentim. Die Gewichte der Niederschläge waren folgende:

	gefunden	berechnet
Nr. 1	1,35 Gramm	1,35 Gramm
Nr. 2	1,21 ,,	1,12 ,,
Nr. 3	1,07 ,,	1,00 ,,
Nr. 4	0,90 ,,	0,75 ,,
Nr. 5	0,75 ,,	0,62 ,,
Nr. 6	0,32 ,,	0,37 ,,

Hier sind also mit Ausnahme von Nr. 6 die gefundenen Gewichte grösser als die berechneten. Vergleiche mit Prüfung verschiedener Albuminsorten durch Probedrucke lassen das Ziegler'sche Verfahren bei genügender Uebung des Beobachters für die Praxis genügend genau erscheinen. Bei der Ausführung sind allerdings mehrfache Vorsichtsmaassregeln zu beachten. So ist es wesentlich, dass beim Ansaugen der klaren Lösung mittelst der Pipette die unlöslichen, am Boden des Gefässes abgesetzten Theile nicht mit heraufgezogen werden und dass die Alaunlösung beim Einbringen des Albumin in vollem Kochen ist. Das Filtriren erfolgt weit schneller durch Kaliko als durch Papier; das Trocknen muss für jede Versuchsreihe unter genau gleichen Verhältnissen ausgeführt werden. Der getrocknete Niederschlag gibt nach 5 bis 6 stündiger Abkühlung ein genügend constantes Gewicht.

M. Zaengerle[1]) beschreibt die Anwendung der Mineralöle zum Reinigen der Wäsche.

---

1) M. Zaengerle, Bayer. I
Journ. CCIV p. 125.

δ) *Tinte.*

H. N. Nissen[1]) liess sich (für England) ein Patent auf die Fabrikation von Schreibetinte ertheilen. Irgend welche gute Tinte wird mit Lösung von Ferrocyankalium vermischt. Versuche, mit dieser Mischung producirte Schriftzüge von Wechseln u. s. w. mittelst Oxalsäure oder anderer Chemikalien fortzubringen, führen zur Bildung von Berlinerblau.

Balard[2]) veröffentlichte eine längere Abhandlung über Tinte und empfiehlt darin eine Tinte von Coupier und Collins in Paris (Anilinschwarztinte? d. Red.), welche durch Chlor, Brom und Säuren nicht angegriffen werde.

Zur Darstellung einer Tinte zum Zeichnen und Schreiben auf Papier, Wäsche, Holz etc., die den meisten, auch den stärksten chemischen Agentien widersteht, empfiehlt Merget[3]) (in Lyon) die Einwirkung des Quecksilberdampfes auf Lösungen der Salze der edlen Metalle zu benutzen, gegen welche die letzteren ausserordentlich empfindlich sind. Die Einwirkung besteht selbstverständlich in einer Reduction des betr. edlen Metalles. Schreibt man z. B. mit einer derartigen Lösung, die zur Verzögerung des Eintrocknens mit einer hygroskopischen Substanz versetzt ist, auf Papier und setzt die Schriftzüge der Einwirkung von Quecksilberdämpfen aus, so werden sie in Folge der Reduction des Metalles allmälig dunkler bis schwarz; die Nüance der entstehenden Farbe ist je nach der Art des edlen Metalles, dessen Lösung angewendet worden ist, verschieden und ziemlich characteristisch für jedes Metall. Merget hat vorzugsweise Chlorverbindungen von Gold, Platin, Palladium und Iridium, sowie möglichst concentrirte ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd angewendet und dabei constatirt, dass das Quecksilber selbst bei einer Temperatur von — 40° C., in erstarrtem Zustande noch merklich verdampft. Für Zeichentinte empfehlen sich die Platin- und namentlich die Iridiumsalze.

F. Moigno[4]) berichtet über Versuche, die in Europa gemacht wurden, um die Tintenpflanze[5]) von Neu-Granada (*Coriaria thymifolia*) in Europa einzuführen. Der Saft dieser Pflanze, von den Eingeborenen Chanchi genannt, ist natürliche Tinte, die anfänglich röthlich ist, aber nach einigen Stunden eine tiefe Schwärze annimmt und den chemischen Agentien besser widerstehe, als gewöhnliche Tinte.

---

1) H. N. Nissen, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 441; Dingl. Journ. CCV p. 176.

2) Balard, Bullet. de la soc. d'Encouragement 1872 Mai p. 236; Chemic. News 1872 Nr. 656 p. 300.

3) Merget, Deutsche Industriez. 1872 p. 225; Jahrbuch für Pharm. XXXVII p. 236; Chem. Centralbl. 1872 p. 444.

4) F. Moigno, Les Mondes 1872 Juillet 9; Chemic. News 1872 Nr. 659 p. 22.

5) Zahlreiche Tintenpflanzen führt E. Bancroft (Färbebuch 1817 Bd. I. *p. 418) an. D. Red.*

Eine schwarze Stempelfarbe zum Bedrucken leinener und baumwollener Gewebe, die auch den kräftigsten chemischen Agentien widersteht, erhält man nach R. Böttger[1]) aus dem Safte der Samen von *Anacardium orientale* (sogen. Elephantenlaus) und zwar am besten, wenn man gröblich zerstossene Anacardiumnüsse mit Petroleumäther (dem flüchtigsten Theile des amerikanischen Petroleum) in einem verschlossenen Glase bei mittlerer Temperatur einige Zeit digerirt und hierauf das sehr flüchtige Lösungsmittel an freier Luft wieder verdunsten lässt. Bedruckt man mit der so erhaltenen syrupdicken Stempelfarbe leinene oder baumwollene Gewebe, so erscheinen die bedruckten Stellen anfangs nicht sogleich schwarz, sondern meist nur schmutzig braungelb, benetzt man sie aber hierauf mit Salmiakgeist oder mit Kalkwasser, so treten sie augenblicklich in tief schwarzer Farbe hervor, die nicht blos einer gesättigten Chlorkalklösung widersteht, sondern auch bei Behandlung mit Cyankaliumlösung, mit Aetzkali, Säuren aller Art etc. nicht im mindesten an Farbenintensität einbüsst. (Der Anacardiumsaft ist schon 1859 von Kindt in Bremen[2]) zum Zeichnen der Wäsche empfohlen worden, lässt sich aber nach Philipp durch Verseifung mit Alkalien, durch schwarze Seife, Benzin etc. vollständig entfernen. Die Red.)

R. Böttger[3]) empfiehlt pyrophosphorsaures Natron zum Entfernen der Tintenflecken aus farbigen Zeugen, welche Chlorkalk, Oxalsäure etc. nicht vertragen.

Papierfabrikation.

Die englischen Papierfabriken verarbeiten bekanntlich schon seit Jahren als Surrogat für die Hadern Espartogras,[4]) das sie anfangs nur aus Spanien, später aber auch aus Algerien und in ganz jüngster Zeit ebenfalls aus den östlichen Districten von Tunis (Susa, Sfaks etc.) bezogen. Nach einem von dem deutschen Generalconsul in Tunis an den Reichskanzler erstatteten Bericht[5]) ist dieser auf gewissen Theilen des Flachlandes von Tunis und den erwähnten beiden Nachbarländern für jeden Bedarf im Ueberfluss wachsende Rohstoff eine faserige Grasart (von *Macrochloa tenacissima*), die unter dem Namen „Sparterie", „Esparto" und in Tunis „Halfa" in den Handel kommt. Wo dieses Halfa nicht regelmässig geerntet wird, sondern niederfault, düngt sich der Boden derart, dass die Pflanze fett und strotzend

1) R. Böttger, Jahresbericht der physik. Vereine zu Frankfurt a/M. 1870—71 p. 15; Dingl. Journ. CCV p. 490; Deutsche Industriez. 1872 p. 388.

2) Vergl. Jahresbericht 1859 p. 541; 1861 p. 600; 1862 p. 606. (Es ist auffallend, dass R. Böttger in seiner Mittheilung die frühere Literatur über die Anwendung der Anacardien zum Zeichnen der Wäsche ignorirt. d. Red.)

3) R. Böttger, Polyt. Notizbl. 1872 Nr. 13; Dingl. Journ. CCV p. 176; Polyt. Centralbl. 1872 p. 1104.

4) Vergl. Jahresbericht 1867 p. 656 und Berichte über die Ausstellung in Paris 1867; Berlin 1868 p. 118.

5) Vergl. Mittheil. des Gewerbevereins in Hannover 1871 p. 355 Industriez. 1872 p. 106.

emporschiesst, unten grobstenglig und erst oben dünner, eine Beschaffenheit, welche zur Papierfabrikation wenig tauglich ist, indem für diesen Zweck die Stengel den Process einer Abkochung durchzumachen haben, wobei, bis die gröberen unteren Theile hinlänglich gar geworden, die Fasern der obern dünnern Partie in der Regel verkocht und zu Grunde gerichtet werden. Das tunesische Halfa steht aus diesem Grunde der Zeit nach qualitativ dem Gewächse von Algerien und Spanien nach, es wird sich aber von Jahr zu Jahr besser machen, sowie dem Boden, durch die Verhinderung des Niederfaulens der Pflanze, die Nahrung entzogen und der Stengel in Folge dessen etwas magerer, d. h. in gleichmässiger Dicke aufwachsen wird, so dass es ohne Zweifel seine ebenbürtige Stelle neben dem algerischen und spanischen Producte in Bälde dürfte einnehmen können. Zu anderen Zwecken, wie z. B. für Seilerarbeiten, wurde zwar aus Tunis von jeher etwas Halfa ausgeführt; im Vergleich zu der enormen Production ist dieser Export aber so gering, dass er kaum Erwähnung verdient. Von Vortheil für das tunesische Halfa wird jeweilen der Umstand sein, dass es sich, der niedrigen Arbeitslöhne und der bequemen Verschiffung wegen, voraussichtlich auch bei verbesserter Qualität, im Preise immer billiger stellen wird, als das Gewächs der anderen Länder. Gegenwärtig variirt der Preis, an Bord geliefert, zwischen 6 und 8 Piaster (32 bis 43 Sgr.) pro 50 Kilo. Stünden gute Fahrstrassen und Wagen zu Gebote, so würde dieser Preis sich weit niedriger stellen, denn derselbe repräsentirt blos die Ernte-, Transport- und Presskosten; das Material kostet nichts, es wächst auf herrenlosem, d. h. dem Bey, als unumschränkten Eigenthümer des ganzen Reiches, zuständigem Land. So aber kommt die Waare als Traggut durch Kameele auf die Hafenplätze, welche Transportweise keineswegs zu den billigen zählt, und wird dort durch hydraulische Pressen in Ballen, wie Baumwolle, geformt, um den Schiffen im Gewicht ausreichende Ladung verschaffen und damit die Frachtkosten reduciren zu können. Bei dem ersichtlich zunehmenden Export Deutschland's nach Tunis gewinnt auch die Halfa-Frage für die deutschen Länder eine höhere Bedeutung. Bis in die jüngste Zeit standen die Schiffsfrachten nach Tunis ab allen europäischen Plätzen unverhältnissmässig hoch, weil in Tunis in der Regel nur unzureichende Rückfracht zu finden war. Findet aber das hiesige Halfa auch Abfluss für die deutschen Papierfabriken, was keinem Zweifel zu unterliegen scheint, so ist jener Uebelstand für den Verkehr mit Deutschland gehoben, indem der Transport des Halfa so zahlreiche Seefahrzeuge erheischt, dass die Rheder der deutschen Stapelplätze immer sicher auf volle Rückfrachten ab Tunis rechnen können. Welchen Vorschub nun dieser Umstand der deutschen Industrie für ihren Absatz nach Tunis zu leisten vermag, springt leicht in die Augen. Zur Zeit, als das spanische Halfa noch einzig den englischen Markt occupirte, fand sich die Regierung von Spanien bemüssigt, einen Ausgangszoll auf diesen Artikel zu legen, der aber gerade bewirkte, dass die englischen Importeurs auf algerisches Halfa sich legten, welches die französische Regierung wohlberechnend ohne jedwede Besteuerung liess. Als endlich auch Tunis sein Halfa auf den englischen Markt zu werfen begann, gerieth der Export des spanischen Gewächses so sehr in Verfall, dass die dortige Regierung sich

gezwungen sah, den darauf gelegten Ausfuhrzoll gänzlich wieder aufzuheben, so dass die Ausfuhr des algerischen wie des spanischen Halfa heute vollkommen steuerfrei ist. Ganz im Widerspruch mit der Haltung der französischen und spanischen Regierungen decretirte das tunesische Gouvernement vom Septbr. 1871 ab einen Ausgangszoll auf Halfa von $1/_2$ Piaster ($2^1/_6$ Sgr.) pro 50 Kilo und stieg damit gleich darauf bis auf 1 Piaster ($5^1/_3$ Sgr.) zahlbar vom 8. Novbr. an.

In Wien hat sich eine Actiengesellschaft zur Ausbeutung eines von Tessié du Motay erfundenen Verfahrens gebildet, Holzzeug (Cellulose) für die Papierfabrikation auf chemischem Wege darzustellen. Im nrdöstr. Gwbn. erklärt nun Aug. Prinz,[1]) dass er sich die Priorität für die von du Motay beanspruchte Erfindung zuschreibe. Er habe gefunden, dass für die Papierindustrie nur Fichten- und Buchenholz und Stroh bedeutend werden können. Bereits i. J. 1870 habe er in Oesterreich auf seine Erfindung ein Patent genommen, und zwar nicht in Bezug auf jene drei vorzüglich geeigneten Pflanzenstoffe, sondern im Allgemeinen bezüglich aller hierzu zu verwendenden vegetabilischen Substanzen. Das damals in sein Patent aufgenommene Princip habe er nunmehr nahezu zu drei Viertheilen modificirt; dasselbe betsand in der Behandlung der vegetabilischen Substanzen mit Aetznatronlauge unter Anwendung einer gewissen Concentration der Lauge und eines bestimmten Dampfdruckes. Am Schlusse seiner Patentbeschreibung habe er aber ausdrücklich hervorgehoben, dass er im Stande sei, bei grösserer oder geringerer Concentration der Aetznatronlauge, sowie bei höherm oder niedrigerm Dampfdrucke die gleichen Resultate zu erzielen. Das Verfahren von Tessié du Motay[2]) sei ein getreuer Abklatsch seines bereits in Oesterreich patentirten Verfahrens. Tessié's Verfahren bestehe einfach darin, dass er Holz durch eine Vorrichtung, welche übrigens durchaus nicht practisch sei, zerkleinert und in einen Kochapparat mit einer 36gradigen Aetznatronlauge bei einem Dampfdrucke von 15 Atmosphären kocht. Abgesehen von der Schwierigkeit, die dieses Verfahren bietet, und der Gefährlichkeit, welche die Anwendung solcher Kochapparate mit sich bringt, ist der Hauptübelstand der, dass das erhaltene Product keineswegs homogen aus dem Kochapparate kommt, und es unendliche Schwierigkeiten macht, dasselbe dann weiter zu Papier zu verarbeiten. Man steht da factisch auf dem Standpunkte der Hadernfabrikation; auch hier müssen Leute zum Sortiren verwendet werden, um Homogenes von Nichthomogenem zu scheiden. Was eine von Jul. Hirsch erwähnte Methode der Bleichung betrifft, so seien alle Methoden längst bekannt, auch die mit übermangansauren Alkalien, welche letztere durchaus nicht fähig sei, in der Papiertechnik Eingang zu finden. Die Vortheile der Regenerirung einer ausgenützten Bleichflüssigkeit nach Tessié existirten factisch nicht. Die Kosten der Herstellung von Cellulose nach dem Verfahren von Tessié du Motay und dem verbesserten

1) Deutsche Industriez. 1872 p. 194.
2) Deutsche Industriez. 1872 p. 178; Polyt. Centralbl. 18

von Prinz, über dessen Eigenthümlichkeit nichts Genaues angegeben wird, stellen sich folgendermassen:

Tessié.		Prinz.	
100 Pfund Holz	fl. — 70	100 Pfund Holz	fl. — 70
16 Proc. Natron, wovon 18 Proc. regenerirt werden . . .	,, 2. 16	10 Procent Natron . . .	,, 1. 20
40 Pfund Chlorkalk . . .	,, 4. 80	14 Pfund Chlorkalk . . .	,, 1. 68
Regie	,, 2. —	Regie	,, 2. —
	fl. 9. 66		fl. 5. 58

Aus 100 Pfd. Holz lassen sich nach Tessié's Verfahren nur 40 Pfd. Holzstoff gewinnen, demnach kosten 100 Pfund Holzstoff nach dem Tessié'schen Verfahren fl. 24. 15 ö. W. und nach Prinz's Verfahren nur fl. 9. 30, da sich hierbei 60 Procent ergeben. Man könne billigeres Papier aus reinen Hadern darstellen, als nach dem Tessié'schen Verfahren aus Cellulose.

Wir fügen hieran noch folgende Mittheilung über ähnliche Verfahren zur Darstellung von Holzzeug auf chemischem Wege. — Die Verwandlung des Holzes in seine Fasern auf mechanischem Weg erfordert viel Kraft und das Zeug muss ausserdem durch Mahlen vollends klein gemacht werden, verliert aber dadurch sehr an Haltbarkeit. Es sind deshalb schon seit mehreren Jahren wiederholt Versuche gemacht worden, u. A. von Adamson, Keegan, Deininger, Broad, Sinclair, Tessié du Motay, das Holz auf chemischem Wege zu zerlegen. Von diesen haben nur die zwei letzteren practischen Erfolg gehabt. Das Verfahren des Engländers Sinclair[1]) namentlich ist bereits an mehreren Orten ausgeführt und liefert einen bessern und billigern Stoff, als der bisherige war. Nach den uns zugehenden Berichten stellt sich der Centner gebleichten guten Stoffes aus Fichtenholz auf 10 bis 13 fl. südd. W. je nach den Preisen der nöthigen Stoffe, der von Tessié etwas höher. Alle diese Verfahren beruhen auf der Anwendung sehr hohen Druckes — bis 14 Atmosphären — unter Einwirkung einer starken Sodalauge. Das Bleichen geschieht wie bisher durch Chlorkalk. Man gewinnt aus Nadelholz von 20 Procent Wassergehalt ungefähr $^1/_3$ Stoff, hat also $^2/_3$ Abgang an Holz; von Laubholz hat man weniger Abfall und braucht auch weniger Soda und Chlor, namentlich bei Aspen, die den weissesten Holzstoff liefern. Das Missliche bei diesen Verfahren ist der bedenkliche hohe Druck und der Umstand, dass das Zeug doch noch gemahlen werden muss, also immer nicht die Festigkeit von Hadernzeug hat. Sinclair sucht die Gefahr des hoch gespannten Druckes dadurch zu mindern, dass er den Kessel mit einem Mantel umgibt und in dem so entstandenen Zwischenraum einen Gegendruck von 8 Atmosphären erzeugt, so dass der Druck auf die Kesselwand selbst auf 6 Atmosphären ermässigt wird. Ein Uebelstand bleibt es aber immer, zudem der Druck doch nicht ausreicht, um die Fasern vollständig zu lösen und unversehrt zu erhalten. Letzteres scheint nun dem

1) Arbeitgeber 1872 Mai Nr. 783; Dingl. Journ. CCIV p. 342; Hess. *Gewerbebl. 1872* p. 163; Württemb. Gewerbebl. 1872. p. 313.

Chemiker Ungerer[1]) gelungen zu sein, welcher der Structur und dem Verhalten der Fasern den genannten Mitteln gegenüber näher nachforschend endlich das Verfahren gefunden hat, nach welchem die Auflösung vor sich gehen muss. Derselbe braucht in Folge dessen nur 5 bis 6 Atmosphären Ueberdruck, im Vergleich mit Sinclair nur die Hälfte Soda und den fünften Theil Chlor, letzteres deshalb, weil die Incrustationen des Holzes besser gelöst werden und dieses deshalb leichter zu bleichen ist. Wir lassen hier eine Zusammenstellung der beiden Verfahren, für 1000 Kilogramm gebleichten trockenen Stoffes berechnet, folgen:

Ungerer.		Sinclair.	
2250 Kilo	Holz	2250 Kilo	Holz
212 ,,	Soda	562 ,,	Soda
900 ,,	Kohlen	750 ,,	Kohlen
50 ,,	Chlorkalk	250 ,,	Chlorkalk

Für Nadelholz von 20 Procent Wassergehalt gibt Ungerer den Verbrauch auf 3000 Kilo Holz, 360 Kilo Soda, 220 Kilo Chemikalien, 1206 Kilo Kohlen und 50 Kilo Chlorkalk an.

Die wesentliche Verschiedenheit beider Verfahren beruht demnach in der grössern Menge von Soda und Chlorkalk, welche Sinclair dem Ungerer'schen Verfahren gegenüber nöthig hat. Auffallend ist, dass Sinclair bei seinem enormen Dampfdruck nur 750 Kilo Kohlen notirt, während Ungerer bei einem halb so grossen 900 und bei Nadelholz 1200 Kilo braucht. Es steht zu vermuthen, dass ersterer Posten in der Praxis sich etwas erhöht oder letzterer sich zu Gunsten des Ungerer'schen Verfahrens vermindert; bis jetzt liegen von letzterm nur Laboratoriumsversuche vor, eine Fabrik für 50 Centner tägliche Production ist aber im Bau und wird in drei Monaten eröffnet, zwei andere werden demnächst in Angriff genommen.

Welche Bedeutung diese Erfindungen haben, ist daraus zu erkennen, dass nach Sinclair's und Tessié's Verfahren die Herstellungskosten des Papierstoffes um fast $^1/_3$, nach dem Ungerer's sogar um die Hälfte vermindert werden. Der Wettbewerb von Fabriken, welche nach ersteren arbeiten, fängt deshalb schon an, sich geltend zu machen. Die belgischen Fabriken z. B. haben trotz eines Zolles von 2 fl. die Papierpreise am Rhein schon bedeutend gedrückt. Die einheimischen Anstalten werden deshalb suchen müssen, möglichst rasch nachzukommen, um nicht dauernd Schaden zu leiden. In Wien hat sich bereits eine grosse Actiengesellschaft unter dem Namen „Cellulose" mit einem Grundstock von 3,000,000 fl. gebildet, um das österreichische Patent von Tessié du Motay und andere ähnliche zu erwerben, Holzstoff- und Papierfabriken zu errichten, sowie den Handel mit Papier in grossem Maassstabe zu betreiben. Eine zweite Gesellschaft ist in Wien in der Bildung begriffen, um das Ungerer'sche Verfahren zu erwerben und eine dritte hat das sächsische Patent erworben. — Das Verfahren des Letztern gewinnt dadurch noch an Bedeutung, dass es beim Papier nicht

1) Vergl. Jahresbericht *1871 p.* 833.

stehen bleibt, sondern überhaupt alle Pflanzenfasern löst, auch die zum Spinnen geeigneten. Man würde sonach Hanf oder Flachs nicht mehr zu brechen, rösten, schwingen etc. brauchen, sondern ihn mittelst des Ungerer'schen Verfahrens in so feine Fasern zertheilen, wie es auf mechanischem Weg nicht möglich ist. Ebenso braucht Ungerer's Holzzeug nicht gemahlen zu werden, es wird also nicht blos die dafür nöthige Kraft gespart, sondern auch die Haltbarkeit des Papieres erhöht. Das Zeug ist so fest, dass eine Beimengung von Hadernzeug unnöthig ist. Es leuchtet ein, dass dies einen tiefschneidenden Einfluss auf die ganze Papierfabrikation, namentlich aber auf den Lumpenhandel äussern muss. Die Preise der Lumpen müssen in demselben Verhältniss sinken, wie der des alten Holzstoffes gegen den des neuen. Die Fabrication selbst wird durch die neuen Verfahren wesentlich vereinfacht, das kostspielige Schleifen des Holzes fällt weg und man braucht nur noch ca. 10 Pferdekraft für die Holzschneidemaschine, 2 für die Säge, 2 für den Mischholländer und 2 für die Pumpen, also im Ganzen ca. 18 Pferdekräfte, um täglich 50 Centner Stoff zu fertigen. Sinclair braucht noch einige Pferdekräfte, um den Stoff zu mahlen. Fassen wir die Sache zusammen, so liegen die Vorzüge des chemischen Verfahrens (und speciell die des Ungerer'schen vor dem von Sinclair, Tessié etc.) in folgendem:

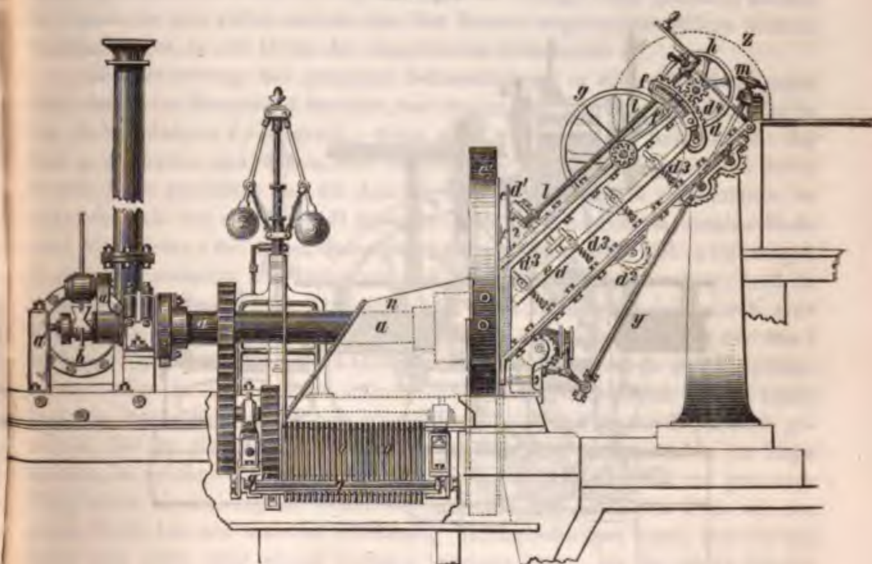
1. Einfachheit und grössere Billigkeit des Verfahrens,
2. geringerer Dampfdruck (6 Atmosphären gegen 14),
3. geringerer Soda-Verbrauch (die Hälfte von Sinclair),
4. geringerer Verbrauch von Chlorkalk (nur $1/_5$),
5. nahezu vollständige Wiedergewinnung der Soda (98 Procent, während Sinclair und Tessié nur 70 Procent erhalten),
6. Ersparniss an Kraft, da das Mahlen wegfällt, und
7. grössere Festigkeit des Stoffes.

W. Lee[1]) liess sich eine Holzschneidemaschine für Holzstoff (für England) patentiren. Diese Maschine enthält eine massive Grundplatte, auf welcher eine Welle montirt ist mit einer Kurbel an dem einen Ende; dieselbe wird von einer auf derselben Grundplatte liegenden Dampfmaschine getrieben. An ihrem anderen, eine ebene Fläche bildenden Ende trägt sie ein oder mehrere Messer, welche um die Dicke der von dem Holzklotz abzuschneidenden Scheibchen über jene Ebene vorstehen. Der zu schneidende Holzklotz wird in eine geneigte Rinne gelegt, welche an beiden Enden offen ist und am unteren Ende an die Messerscheibe anstösst, so dass das oder die Messer bei ihrem Umlaufe fast die Rinne streifen. Am oberen Ende der Rinne wird das Holz eingegeben; die Rinne wird mit den Stücken der Art gefüllt, dass die Fasern des Holzes nach der Länge der Rinne laufen. Am unteren Ende stemmt sich das Holz gegen die Messerscheibe, da es am oberen Ende durch einen Kolben oder Stempel vorwärts gedrückt wird, welcher, während die Maschine im Gang ist, durch eine Zahnstange und Ge-

1) W. Lee, Mechanic's Magazine 1871 January p. 12; Polyt. Centralbl. *1872 p. 710.*

triebe, oder durch ein Sperrad bei jeder Umdrehung der Messerscheibe um ein bestimmtes Stück vorwärts bewegt wird; die Grösse dieser Vorwärtsbewegung richtet sich genau nach der Dicke der Scheibe, welche das oder die Messer von dem Holzstück bei jedem Umlaufe abnehmen. Die von dem oder den Messern abgeschnittenen Scheibchen gehen durch eine oder mehrere Oeffnungen, welche in der Messerscheibe gegenüber dem oder den Messern angebracht sind, oder man lässt sie in irgend einer anderen Weise auf ein paar Walzen oder Zerbrecher herab fallen, welche die Scheibchen zwischen oder unter sich nehmen und in Stücken von der gewünschten Grösse zerbrechen. Die Axen dieser Walzen können parallel oder geneigt gegen die Axe der Messerscheibe liegen; die eine der Walzen wird durch eine Kette

Fig. 61.

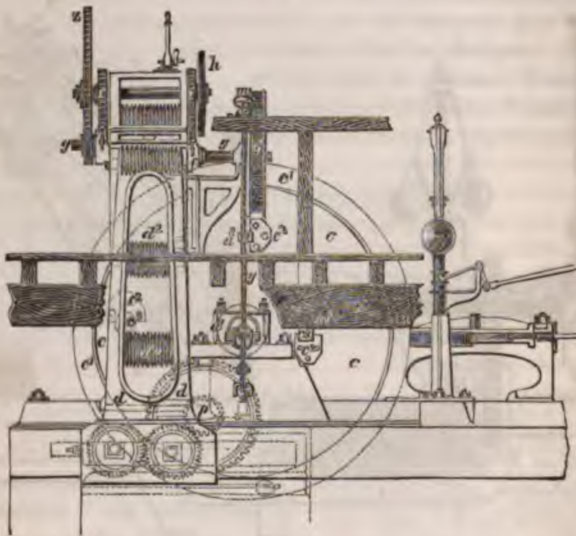


ohne Ende von der Axe der Messerscheibe aus in Umdrehung versetzt und steht mit der anderen in Eingriff. Wenn die Messerscheibe mehrere Messer trägt, so reicht nicht jedes Messer über die ganze Tiefe der das Holz zuführenden Rinne hinweg, sondern die Messer theilen sich in die Tiefe dieser Rinne.

Fig. 61 gibt eine Seitenansicht, Fig. 62 eine Vorderansicht der Maschine. *a* ist eine auf den Lagern a^1 liegende starke Welle; dieselbe ruht auf derselben massiven Grundplatte mit dem Dampfcylinder *b*; eine Lenkstange verbindet den Dampfkolben mit dem Krummzapfen a^2 an dem einen Ende der Welle *a*, und auf diese Weise wird die Welle *a* in Umdrehung versetzt. Die übrigen Theile der Dampfm[...]inrichtung nichts Besonderes. Am anderen Ende ist [...]e Sch[...]ekeilt mit

einem ringsum aufgeschraubten starken Kranze oder Ringe c^1, welcher als Schwungrad dient. Die Stirnfläche der Scheibe ist glatt abgedreht, und in Nuthen von ihr sind die stählernen Messer c^2 eingesetzt; die Fussplatte des Messers, womit es an der Scheibe festgemacht ist, füllt die Nuthe ganz aus, so dass eine glatte Oberfläche entsteht, und ist durch Bolzen mit zwei Muttern befestigt. Der schneidende Theil c^3 tritt von der Fussplatte etwas geneigt vor, so dass die Schneide $^3/_4$ Zoll vor der Stirnfläche liegt. Vor den Messern sind geneigte Oeffnungen a^3 in der Scheibe, durch welche hindurch das von den Messern abgeschnittene Holz auf die andere Seite der Scheibe gelangen kann. Die vier Messer stehen in verschiedenen Abständen vom Mittelpunkte der Scheibe, so dass jedes seinen besonderen Kreis beschreibt und auf andere

Fig. 62.



Theile des Holzes wirkt; indess übergreifen sich die Messer ein klein wenig, damit sie zusammen das Holz in der ganzen Tiefe der geneigten Rinne d, die dasselbe zuführt, wegschneiden; d^1 ist eine am unteren Ende der Rinne d befindliche Stahlleiste, welche zugleich mit den Messern c^2 nach Art einer Schere wirkt; d^2 d^2 sind Rollen, welche durch Oeffnungen im Boden der Rinne d hervorstehen, so dass die auf diesen Rollen liegenden Holzstücken sich um so leichter in der Rinne herab bewegen können; d^3 d^3 sind andere Rollen in der Rinne, und haben die Aufgabe, von oben auf das Holz zu drücken und es festzuhalten, während es geschnitten wird; die Axen dieser letzteren Rollen stehen aus Schlitzen in den Seitenwänden der Rinne vor und ruhen in Lagern, welche von Bolzen getragen werden, welche durch für sie in den Lei-
bohrte Löcher hindurch ragen; auf jeder Seite der Rinne d liegt

iste *e*; die Tragbolzen dieser Lager sind von Spiralfedern umgeben, welche Bolzen beständig nach unten drücken. d^1 ist eine andere Rolle am oberen de der Rinne *d*; die Lager, in denen die Axe dieser Rolle liegt, können einem bogenförmigen Schlitze auf und nieder verschoben werden; diese ger sind mit gekrümmten Bolzen versehen, welche durch Löcher am oberen de der bogenförmigen Schlitze eintreten und mit Spiralfedern umgeben d, durch welche die Rolle d^1 beständig nach unten gedrückt wird. Die lle d^1 hat auf ihrer Axe ein Zahnrad sitzen, welches in ein Getriebe auf r Axe *g* eingreift. Die Axe *g* trägt ausserdem noch eine Riemenscheibe g^1, lche von einer auf der Welle *a* sitzenden Riemenscheibe a^1 aus mittelst ies Riemens getrieben wird, so dass die Rolle d^1 das in die Mündung der nne zwischen die Rolle d^1 und die untere Rolle d^2 eingeführte Holz niederht. Nachdem die Rolle d^1 angenähert in die richtige Höhe gebracht worden , passt sie sich selbst mittelst der ihre Bolzen umgebenden Federn kleinen hwankungen in der Dicke der eingeführten Holzstücke an.

Die Einstellung bei grösseren Schwankungen in dieser Dicke dagegen rd durch das Handrad *h* bewirkt, auf dessen Axe ein Getriebe sitzt, das in e Zahnradbögen *f f* eingreift, diese aber werden durch Arme f^1 mit der ce *g* verbunden und drehen sich um dieselbe. Die Leisten *e* sind an ihrem eren Ende geschlitzt und die Axe der Rolle d^1 geht durch sie hindurch, so ss sie sich mit der Rolle d^1 bewegen kann; nahe an ihrem unteren Ende d die Leisten *e* mit einem Querrahmen verbunden, welcher sich in Führungen den Seitenwänden der Rinne auf und nieder zu bewegen vermag, und an lchem eine Zahnstange *k* befestigt ist; diese Zahnstange tritt durch eine ihrung in einem Deckel heraus und steht mit einem Getriebe auf der Axe *l* Eingriff, welche durch eine Handkurbel umgedreht, durch eine Frictionsemse aber in irgend einer erforderlichen Lage festgehalten werden kann. as am oberen Ende der Rinne eingeführte Holz wird demnach vorwärts gegen, bis es sich an die Stirnfläche der Scheibe *c* anlegt und in die Lage mmt, in welcher die Messer auf dasselbe wirken können. Da ein grösserer heil einer Umdrehung der Scheibe erforderlich ist, damit das Holz von der nen Seite bis zur anderen vollständig durchgeschnitten wird, und da das olz sich nicht eher wieder vorwärts bewegen kann, bis der ganze Schnitt llendet ist, so sitzt die Riemenscheibe a^1 nicht fest auf der Welle *a*, sondern ittelst einer Frictions-Kuppelung, welche gleitet, sobald das Holz an der cheibe *c* anliegt. Auf der Axe *g* des Handrades *m* befindet sich am unteren nde eine Schraube, welche auf einen in einer Nuth liegenden doppelarmigen ebel wirkt und durch diesen die Frictions-Kuppelung mit einem Male ausicken kann. Die von den Messern abgeschnittenen Holzscheibchen werden if der anderen Seite der Messerscheibe durch den Trichter *n* den Quetschalzen *o o* zugeführt. Diese Quetschwalzen bestehen aus einer Anzahl von isseisernen Ringen mit abwechselnd ebenen und gezahnten Oberflächen, wobei orstehende Zahnrippen der einen Walze in den Zwischenraum zwischen den ippen der anderen Walze hinein treten. Beim Durchgang zwischen diesen Walzen werden ... Messern abgeschnittenen Holzscheibchen in kleine ... lzen *o o* stehen mit einander in Eingriff, ein

Zahnrad an der einen dieser Walzen steht aber mit einem Zahnrade auf der Zwischenaxe p in Eingriff, auf welche ein anderes Zahnräderpaar die Bewegung der Welle a überträgt. Die Kratzer oder Räumer q haben in die Räume zwischen den Rippen der Walzen $o\,o$ hinein zu treten; dieselben sitzen auf Stangen, welche sich um die Mittelpunkte $q^1\,q^1$ drehen; auf der einen Stange aber befindet sich ein mit einem Gegengewicht versehener Hebel q^2, welcher die Räumer aufwärts gegen die Walzen andrückt. Die Räumerstange, auf welcher sich der Gewichtshebel befindet, theilt ihre Bewegung der anderen Räumerstange mittelst geneigter Feder-Arme mit. Von den Walzen $o\,o$ fallen die zerkleinerten Holzstückchen in eine Grube unter der Maschine und werden aus dieser Grube heraus genommen, um durch weitere Bearbeitung in Fasern verwandelt zu werden.

Diese in Grossbritannien, Frankreich, Preussen, Norwegen und Schweden patentirte Maschine arbeitet zur Zufriedenheit in der *Gloucestershire-Paper-Company* in Sidney (Gloucestershire) und in den eben erwähnten Ländern. Mit einer Maschine von 24 Pferdestärken schneidet und zerbricht eine Maschine mit sechs Mann etwa 8 T Holz in einer Stunde, was ein gewaltiger Fortschritt gegenüber allem bisher Gekannten ist.

E. Hartig[1]) (in Dresden) theilt die Ergebnisse seiner Versuche über den Kraftverbrauch und die Lieferungsmenge der Holzstoff-Fabrik in der Rabenauer Mühle bei Dresden mit. Die Versuche wurden im Auftrage des Maschinenfabrikanten Wilhelm Kunze in Berthelsdorf zu dem Zwecke ausgeführt, das Verhältniss zwischen Kraftverbrauch und Lieferungsquantum an der von ersterm ausgeführten Holzstoffschleiferei in der Rabenauer Mühle festzustellen. Die Veröffentlichung geschieht mit ausdrücklicher Genehmigung beider Contrahenten.

Die Anlage, deren Betrieb durch ein oberschlächtiges Wasserrad erfolgt, besteht aus zwei Schleifsteinen mit Gewichtsbelastung (*Défibreurs*), einem Vorsortirapparat mit zwei Siebtrommeln, einem Mahlgang zur Zerkleinerung der noch nicht hinreichend feinen Holzfasern (*Raffineur*), einem Nachsortirapparat mit drei Siebtrommeln, einer Kreissäge und einer Stoffpresse. Die Bewegung wird von dem Wasserrad mittelst einer dreifachen Stirnräderübersetzung (Uebersetzungsverhälltniss $\frac{348}{54} \times \frac{100}{40} \times \frac{85}{40}$) einer Haupttransmissionswelle mitgetheilt, von welcher aus sämmtliche Apparate durch Treibriemen bewegt werden; die Uebersetzung beträgt von dieser Welle

$$\text{nach den Schleifsteinen } \frac{1425}{1120} = 1{,}27$$

$$\text{nach dem Raffineur } \frac{850}{850} \times \frac{44}{43} = 1{,}02$$

---

1) E. Hartig, Deutsche Industriez. 1872 p. 382, 395; Polyt. Centralbl. 1872 p. 1321; Dingl. Journ. CCVI p. 87. (Hartig's Arbeit dürfte als Beispiel einer completten Wasserwerksuntersuchung und Effectsbestimmung für Fabrikbesitzer von grossem Interesse sein.)

$$\text{nach der Kreissäge } \frac{950}{570} \times \frac{845}{185} = 7{,}61,$$

sodass für 105 Umdrehungen pro Minute, welche Zahl als Mittelwerth für die Geschwindigkeit der Transmissionswelle bei voller Beaufschlagung des Rades und bei voller Arbeit der vorbezeichneten Maschinen sich ergab, die Schleifsteine 133, der Läufer des Raffineurs 107 und die Kreissäge 799 Umdrehungen pro Minute vollführen würden. Die Ausführung der Versuche erfolgte am 10. Juni 1872 durch den Verfasser unter Mitwirkung des Ingenieurs der Thode'schen Papierfabrik Püschel. Da am Tage der Versuche volles Aufschlagwasser zur Verfügung stand, so wurde vor und nach der Messung der effectiven Betriebskraft auch eine sorgfältige Feststellung der im Betriebswasser disponiblen Leistung durchgeführt.

I. *Ermittelung des absoluten Effects.*

1. Gefälle. Während normaler Beaufschlagung des Rades wurde mittelst eines durch das Fenster der Radstube geführten Nivellements der Niveauabstand zwischen Oberwasserspiegel (3 Meter oberhalb des Einlaufs) und Unterwasserspiegel (46,2 Meter unterhalb des Rades) zu 8,935 Meter ermittelt; hiervon ist jedoch der dem Untergraben zukommende Theil des Gefälles in Abzug zu bringen, dessen Betrag sich zu $46{,}2 \times {}^{1}/_{1000} = 0{,}046$ Meter berechnete, sodass als disponibles Radgefälle der Zahl

$$H = 8{,}889 \text{ Meter}$$

zu benutzen ist.

2. Wasserquantum. Die Messung des disponiblen Aufschlagwassers erfolgte in dem gemauerten, völlig geradverlaufenden Theil des Obergrabens durch Ermittelung des Wasserquerschnittes und der mittlern Geschwindigkeit.

a. Wasserquerschnitt des Obergrabens. Die Breite des als rechtwinklig erscheinenden Obergrabens an der für die Flügelbeobachtungen (s. unter b, β) benutzten Stelle ergab sich zu

$$b = 1{,}719 \text{ Meter},$$

die Wassertiefe, welche vor und nach jeder Reihe von Geschwindigkeitsbeobachtungen gemessen wurde, betrug im Durchschnitt

	am rechten Ufer	in der Mitte	am linken Ufer
bei der ersten Wassermessung (8 — 10 Hectol. Vorm.)	$h_1 = 0{,}523$ M.	$h_2 = 0{,}526$ M.	$h_3 = 0{,}514$ M.
bei der zweiten Wassermessung (4 — 5 Hectol. Nachm.)	$h_1 = 0{,}5105$ M.	$h_2 = 0{,}527$ M.	$h_3 = 0510$ M.,

sodass die Grösse des Wasserquerschnitts nach der Formel

$$F = b \cdot \frac{h_1 + 2h_2 + h_3}{4}$$

[redacted]

sich für die erste Wassermessung (vor den Bremsversuchen) zu

$$F = 1,719 \times \frac{0,523 + 2 \,.\, 0,526 + 0,514}{4} = 0,9156 \square \text{ Met.}$$

für die Wassermessung (nach den Bremsversuchen) zu

$$F = 1,719 \times \frac{0,5105 + 2 \,.\, 0,527 + 0,510}{4} = 0,8915 \square \text{ Met.}$$

berechnet.

b. Mittlere Wassergeschwindigkeit im Obergraben. Zur Bestimmung der mittlern Wassergeschwindigkeit wurden drei verschiedene Methoden angewendet: Schwimmerbeobachtungen, Woltmann'scher Flügel, Berechnung aus dem relativen Gefälle des Obergrabens.

α. Schwimmerbeobachtungen. Als Schwimmer wurde eine zugestöpselte Weinflasche von 0,330 Meter Länge benutzt, die man soweit mit Wasser anfüllte, dass nur der Stöpsel über dem Wasser sichtbar war; dieselbe tauchte also zu 0,64 der mittlern Wassertiefe ein; sie wurde in der Mitte des Obergrabens vorsichtig eingesetzt und zwar 1 Meter oberhalb einer durch übergelegte und befestigte Latten bezeichneten Strecke des Obergrabens, deren Länge durch an beiden Ufern wiederholte Messung sich zu

$$L = 21,722 \text{ Meter}$$

ergab. Die Flasche wich häufig stark aus der Grabenmitte ab, ohne dass jedoch die beobachtete Schwimmdauer innerhalb sehr weiter Grenzen schwankte;

[redacted]

β. **Beobachtung der Wassergeschwindigkeit mittelst des Woltmann'schen Flügels.** An einer zu den Flügelbeobachtungen geeigneten Stelle des Grabens, welche innerhalb der zu den Schwimmerversuchen benutzten Strecke lag, wurden in 4 verschiedenen Verticalen und zwar bei jeder in 3 verschiedenen Tiefen (also in Summa an 12 verschiedenen Puncten des Wasserquerschnittes) die Umdrehungszahlen eines Woltmann'schen Flügels während je einer Minute beobachtet. Die 4 Vertikalen waren so gewählt, dass die 1. und 4., welche thunlichst nahe den beiden Ufern gelegt wurden, die Mitte eines Flächenstreifens von 0,175, bez. 0,173 des Gesammtquerschnittes einnahm, die 2. und 3. ebenso die Mitte eines Rechtecks von 0,327, bez. 0,325 dieses Querschnittes; in jeder Verticalen erfolgte die erste Messung im Abstand von 15 Centim. vom Boden, die zweite in der mittlern Tiefe, die dritte im Abstand von 15 Centim. vom Wasserspiegel. Sieht man das arithmetische Mittel der drei in einer Vertikalen gemachten Beobachtungen als richtigen Mittelwerth für dieselben an, so betrug die mittlere Umdrehungszahl des Flügels pro Minute in der Vertikalen

	I	II	III	IV
bei der ersten Wassermessung (Instrument I, 4)	86,7	86,3	75	74,3
bei der zweiten Wassermessung (Instrument I, 3)	177	186	165	145

wonach sich mit Rücksicht auf die oben angegebene Grösse der zugehörigen Flächenstreifen die mittlere Umdrehungszahl des Flügels im ersten Fall zu

$$u_1 = 86{,}7 \times 0{,}175 + 86{,}3 \times 0{,}327 + 75 \times 0{,}325 + 74{,}3 \times 0{,}173 = 80{,}62$$

im zweiten Fall zu

$$u_2 = 177 \times 0{,}175 + 186 \times 0{,}327 + 165 \times 0{,}325 + 145 \times 0{,}173 = 170{,}5$$

berechnet. Mit Benutzung der für die gebrauchten Flügel durch frühere Justirung ermittelten Formeln ergibt sich endlich hieraus die mittlere Wassergeschwindigkeit

vor den Bremsversuchen zu

$$v_1 = 17{,}0659 + 6{,}3409 \times u_1 = 0{,}5283 \text{ Meter},$$

nach den Bremsversuchen zu

$$v_2 = 9{,}3016 + 3{,}0409 \times u_2 = 0{,}5278 \text{ Meter},$$

sonach im Mittel für den ganzen Tag zu

$$v = \frac{0{,}5283 + 0{,}5278}{2} = 0{,}528 \text{ Meter}.$$

Dieser Werth beträgt das $\frac{528}{542} = 0{,}974$ fache von dem durch die Schwimmerbeobachtungen ermittelten; diese nahe Uebereinstimmung erklärt sich aus dem Umstande, dass bei den Schwimmerbeobachtungen, wie oben erwähnt, auch diejenigen Werthe zur Berechnung des Mittels zugezogen wurden, bei denen der Schwimmer, ohne anzustossen, stark von der Grabenmitte abgewichen war.

γ. **Berechnung der Wassergeschwindigkeit aus dem relativen Gefälle des Obergrabens.** Da ein gutes Nivellirinstrument mit Nivellirlatte zur Hand war, so konnte das Gefälle im Obergraben mit ziemlicher Sicherheit gemessen werden: dasselbe ergab sich für die abgemessene Garbenlänge von L = 21,722 Meter.

beim ersten Nivellement zu $H_1 = 8{,}0$ Millim.,
beim zweiten „ „ $H_2 = 9{,}0$ Millim., also

im Durchschnitt zu H = 8,5 Millim., wonach das relative Gefälle des Obergrabens zu

$$I = \frac{H}{L} = \frac{8{,}5}{21722} = 0{,}000391 = \frac{391}{10^6}$$

sich berechnet. Man kann nun hieraus und aus Grabenquerschnitt und benetzten Grabenumfang die mittlere Wassergeschwindigkeit berechnen, wozu sich zur Zeit am besten die von Bornemann (Civilingenieur Jahrg. 1869 1. Heft) vorgeschlagene Formel

$$R \cdot I = \frac{\gamma_0}{\sqrt[3]{R} \cdot \sqrt[5]{I} \cdot v}$$

eignet, in welcher

R den Quotienten aus Querschnitt und benetztem Umfang,

$I = \frac{H}{L}$ das relative Gefälle,

ein Werth, der zwischen die beiden durch Schwimmer- und Flügelbeobachtungen gefundenen (0,542 und 0,528) hineinfällt. Da die Abweichung der drei nach verschiedenen Methoden ermittelten Werthe der Wassergeschwindigkeit nicht erheblich ist, so erscheint es zulässig, denselben gleiches Gewicht beizulegen und für den weitern Gebrauch das arithmetische Mittel als zuverlässigsten Werth anzunehmen:

nach den Schwimmerbeobachtungen	$v = 0{,}542$ Met.
aus dem relativen Gefälle	$v = 0{,}534$ Met.
nach den Flügelbeobachtungen	$v = 0{,}528$ Met., daher
Mittelwerth	$v = 0{,}535$ Met.

3. Absoluter Effect. Der Wasserquerschnitt des Obergrabens hat nach dem unter 2a Mitgetheilten den Mittelwerth

$$F = \frac{0{,}9146 + 0{,}8915}{2} = 0{,}9036 \text{ Quadratm.,}$$

die Wassergeschwindigkeit den Mittelwerth

$$v = 0{,}535 \text{ Met.,}$$

wonach das pro Secunde zufliessende Wasserquantum zu

$$Q = 0{,}9036 \times 0{,}535 = 0{,}4831 \text{ Kubikmet.}$$

sich berechnet. Da ausserdem (nach 1) das Gefälle zu

$$H = 8{,}889 \text{ Met.}$$

gemessen wurde, so ist der absolute Effect der Wasserkraft bei vollem Betriebswasser zu

$$Na = \frac{1000 \cdot Q \cdot H}{75} = 57{,}3 \text{ Pferdestärken}$$

anzunehmen.

II. *Ermittelung des Nutzeffects.* (Die Bestimmung des Nutzeffects geschah in der zwischen beiden Wassermessungen) liegenden Zeit (10 Hectol. Vorm. bis 4 Hectol. Nachm.) unter Benutzung eines Prony'schen Zaumes, der am äussersten (dem Wasserrad entgegengesetzten) Ende der Transmissionswelle angeordnet wurde.

1. Nutzeffect am Ende der Transmissionswelle. Nach erfolgter Aufbringung des Bremses und Ausrückung aller Arbeitsmaschinen durch Abwerfen der Treibriemen wurde wieder das volle Betriebswasser aufgegeben und unter Anpressung der Bremsbacken Beharrungszustand erzielt für

die Umdrehungszahl der Bremsscheibe $u = 128$ pro Minute
die Bremsbelastung $G = 164{,}5$ Pfd. $= 82{,}25$ Kilo
bei einer Bremshebellänge von $L = 2{,}70$ Met.,

woraus der am Umfang der Bremsscheibe gemessene Nutzeffect sich zu

$$Ne = \frac{\pi \cdot L \cdot u \cdot G}{30 \cdot 75} = 0{,}483 \times 82{,}25 = 39{,}73 \text{ Pferdestärken}$$

berechnet. Mit Rücksicht auf das Eigengewicht des Bremses (300 Pfd. = 150 Kilo) ist hierzu an Arbeit der Zapfenreibung (Zapfendicke 108 Millim., Reibungscoëfficient 0,07) noch der Betrag von 0,10 Pferdestä

hinzuzurechnen, demnach als richtiger Werth des am Ende der Transmissionswelle gemessenen Nutzeffects anzusehen die Zahl

$$Ne = 39{,}83 \text{ Pferdestärke.}$$

2. Nutzeffect an der Wasserradwelle. Der vorstehend ermittelte Werth des Nutzeffects ist um denjenigen Betrag zu erhöhen, welcher der aus dem Eigengewicht der Wellen und Räder, sowie aus der übertragenen Betriebskraft selbst hervorgehenden Zapfen- und Zahnräderreibung entspricht, damit man den Nutzeffect an der Wasserradwelle erhält; jener Betrag ergiebt sich nach einer näheren Berechnung, deren Mittheilung hier unterbleiben kann, zu

$$Nr = 1{,}99 \text{ Pferdestärke,}$$

sodass als Nutzeffect an der Wasserradwelle bei vollem Betriebswasser anzunehmen ist der Werth

$$N\varepsilon = 3983 + 1{,}99 = 41{,}82 \text{ Pferdestärke.}$$

Der Wirkungsgrad des Wasserrades berechnet sich hiernach, wie beiläufig angeführt werden mag, zu

$$\mu = \frac{N\varepsilon}{Na} = \frac{41{,}82}{57{,}3} = 0{,}73.$$

3. Vertheilung der nutzbaren Betriebskraft auf die einzelnen Arbeitsmaschinen. Um Aufschluss darüber zu erhalten, welcher Bruchtheil der verfügbaren Leistung auf den Raffineur kommt,

[redacted]

Zwei Schleifsteine à 15 Pferdest. .	30	Pferdestärke.
Ein Raffineur (1,18 Met. Durchm.)	7,42	,,
Sortir- und Entwässerungsapparat	0,41	,,
Presse	1,00	,,
Kreissäge (0,595 Met. Durchm.) .	1,00	,,
Sa.	39,83	Pferdestärke.

III. *Lieferungsquantum der Anlage.*

1. Directe Beobachtung an den Schleifsteinen. Wenn auch eine zuverlässige Feststellung der Produktionsziffer durch einen Versuch von kurzer Dauer nicht zu erwarten war, so benutzte man doch die am Versuchstag noch verfügbare Zeit zur Beobachtung des bei voller Beaufschlagung des Rades pro Stunde verarbeiteten Holzquantums. Beide Schleifsteine (Material Johnsdorfer Sandstein, Durchmesser 1,20 Meter, Breite 0,41 Meter, Zapfendicke 92 Millim.) wurden an allen 5 Druckstellen von einem abgewogenen Vorrath jungen frischen Fichtenholzes aus gespeist, bei einer Schleiffläche von $0,41 \times 0,195 = 0,08$ Quadratm. und einer Belastung von 159,2, beziehentlich 143,8 Pfd. (im Mittel 151,5 Pfd. = 75,8 Kilo) pro Druckstelle. Es ergab sich das in 2 Stunden (3 Hektol. 45′ bis 5 Hektol. 45′) bei durchschnittlich 131 Umdrehungen pro Minute verschliffene Holzquantum zu

$$4 \,.\, G = 152 \text{ Pfd.},$$

demnach für einen Schleifstein und pro Stunde

$$G = 38 \text{ Pfd.} = 19 \text{ Kilo.}$$

Rechnet man den Wassergehalt des verarbeiteten Holzes zu 40 Proc., den Holzverlust durch Splitter zu 2 Proc. und die Dauer der unvermeidlichen Stillstände der Maschinen zu 5 Proc., so würde sich hiernach die tägliche Lieferungsmenge (bei 24 Stunden Arbeitszeit) an lufttrockenem Holzstoff (10 Proc. Wassergehalt) für die ganze Anlage berechnen zu

$$P = 2 \,.\, 38 \,.\, 24 \,.\, 0,60 \,.\, 1,10 \,.\, 0,98 \,.\, 0,95 = 1121 \text{ Pfd.}$$

Dieser Werth kann jedoch wegen der kurzen Beobachtungsdauer und wegen der zu seiner Feststellung erforderlich gewesenen Annahmen nicht als hinreichend zuverlässig angesehen werden, um darauf eine endgiltige Vergleichung zwischen Betriebskraft und factischer Produktion der Anlage zu basiren.

2. Durchschnittliche Produktion nach den Aufzeichnungen der Verwaltung. Auf Ersuchen des Verfassers wurde demselben am 15. Juni durch den Ingenieur der Thode'schen Papierfabrik Herrn P. Püschel mitgetheilt, dass nach dem Eingangsbuch dieser Fabrik, in welche das gesammte erzeugte Stoffquantum abgeliefert wird, und nach täglich gemachten Wassergehaltsbestimmungen während der dem Versuch vorhergegangenen 30 Tage 30180 Pfd. lufttrockener Stoff producirt wurden; das ergiebt pro Tag (24 Stunden)

$$P = 1006 \text{ Pfd.}$$

Dieser Werth ist als zuverlässig anzusehen, zumal während der erwähnten 30 Tage ebenso, wie am Tage des Bremsversuches volles Betriebswasser zur Verfügung stand.

3. **Beziehung zwischen Betriebskraft und Produktionsquantum.** Bedient man sich der in der Holzstofffabrikation üblichen Ausdrucksweise, die effective Betriebskraft anzugeben, die zur Erzeugung von 100 Pfd. lufttrockenem Holzstoff in 24 Stunden erforderlich ist und bezeichnet man diese Betriebskraft mit n, so ergiebt sich nach den vorstehend mitgetheilten Beobachtungsdaten der Werth von n,

a. wenn man die Betriebskraft an der Haupttransmission gemessen meint, aus

$$1006 : 100 = 39{,}83 : n \text{ zu}$$

$$n = \frac{3983}{1006} = 3{,}96 \text{ Pferdestärke;}$$

b. wenn man dagegen die an der Wasserradwelle gemessene Leistung meint, aus

$$1006 : 100 = 41{,}82 : n \text{ zu}$$

$$n = \frac{4182}{1006} = 4{,}16 \text{ Pferdestärke.}$$

Wenn es zweifelhaft sein kann, welcher dieser beiden Werthe bei etwaigen Auseinandersetzungen zwischen Lieferant und Abnehmer zu Grunde zu legen ist, und wenn hierüber der Contract zwischen beiden eine Feststellung nicht enthält, so wird daran zu erinnern sein, dass der grössere Theil der im vor-

1. Die Umfangsgeschwindigkeit der Steine. Für die Schleifsteine, deren Durchmesser 1,20 Met. beträgt, war als mittlere Umdrehungszahl pro Minute 131 beobachtet worden, wonach die Umfangsgeschwindigkeit sich ergiebt zu

$$V = \frac{\pi \cdot 1{,}20 \cdot 131}{60} = 8{,}23 \text{ Met.}$$

Für den Läufer des Raffineurs ergaben sich ebenso die zusammengehörigen Werthe

$$D = 1{,}18 \qquad U = 104,$$

wonach hier die Umfangsgeschwindigkeit pro Secunde den Werth hat

$$V = \frac{\pi \cdot 1{,}18 \cdot 104}{60} = 643 \text{ Met.}$$

2. Beobachteter Betrag des Riemenrutschens. Nach dem Durchmesser der für den Betrieb der Schleifsteine vorhandenen Riemenscheiben müsste die Uebersetzung von der Haupttransmissionswelle auf die Schleifsteinachse den Werth haben

$$\frac{1425}{1120} = 1{,}272,$$

die gleichzeitige Beobachtung der minutlichen Umdrehungszahlen an beiden Wellen ergiebt jedoch als Mittelwerth aus 11 beobachteten Zahlen

$$\frac{131}{105} = 1{,}244,$$

wonach das Rutschen des hier angewendeten Treibriemens den Betrag hat

$$\frac{1{,}272 - 1{,}244}{1{,}272} \cdot 100 = 2{,}20 \text{ Proc.}$$

3. Der Reibungscoefficient zwischen Stein und Holz. Wenn man die für die Reibung zwischen festen Körpern landläufigen Voraussetzungen auf den vorliegenden Fall überträgt, so kann man den Reibungscoëfficient zwischen Stein und Holz aus den hier beobachteten Daten berechnen. Es ist nämlich bei 131 Umdrehungen des Steins die Betriebskraft desselben 15 Pferdestärke; rechnet man hiervon den Betrag für den Leergang des Steines ab, der sich nach anderweiten Versuchen des Verfassers nach der Formel

$$N_0 = 0{,}0264 \cdot V \cdot D \text{ Pferdestärke}$$

berechnen lässt, worin V die Umfangsgeschwindigkeit pro Secunde und D den Durchmesser in Metern bezeichnet, im vorliegenden Falle also

$$N_0 = 0{,}0264 \cdot 8{,}23 \cdot 1{,}2 = 0{,}26 \text{ Pferdestärke},$$

so verbleibt als der dem Schleifen selbst entsprechende Arbeitswerth

$$N = 14{,}74 \text{ Pferdest.} = 1105{,}5 \text{ Kilom.};$$

mit Rücksicht auf die mittlere Umfangsgeschwindigkeit ist daher der Reibungswiderstand am Umfang des Steines

$$F = \frac{1105{,}5}{8{,}23} = 134 \text{ Kilo.}$$

Das Holz wird aber angedrückt mit 75,8 Kilo an jeder Druckstelle, die gesammte Reibung erzeugende Belastung des Steines ist also

$$G = 75{,}8 \cdot 5 = 379 \text{ Kilo},$$

wonach sich der Reibungscoefficient nassen Fichtenholzes auf Johnsdorfer Sandstein zu

$$\mu = \frac{F}{G} - \frac{134}{379} = 0{,}354$$

ergiebt.

C. T. Burton[1]) liess sich (für England) folgendes Verfahren der Darstellung von Papierbrei patentiren. Man tränkt das zerkleinerte Rohmaterial (Holz, Pflanzenpapier u. s. w.) in Kufen mit einer kalten Lösung von Chlorkalk und fügt dann etwas Aetzkalk hinzu. J. H. Johnson[2]) liess sich (für W. Adamson in Philadelphia) ein Verfahren der Darstellung von Papierbrei aus Pflanzenfaser (für England) patentiren. Holzfaser und dergleichen Material wird mit Aether, Benzol, Gasolin oder sonst einem der flüchtigen Destillationsprodukte von Kohle, Petroleum oder Bitumen behandelt. Die in dem Kohlenwasserstoff gelösten Harze u. s. w. sind für manche Zwecke verwendbar. Die so gereinigte Holzfasser ist mit Vortheil für Papierbereitung brauchbar und diese Präparirungsmethode soll billiger sein als die üblichen. B. H. Paul[3]) (in London) liess sich folgendes Verfahren der Darstellung von Papierbrei patentiren. Das beim Raffiniren von rohem Paraffinöl gewonnene Bitumen wird mit fein gepulvertem Sandstein, gebranntem Lehm u. s. w. zusammengerieben und dieses Gemisch nennt der Patentinhaber „Papierbrei." Die zum Gerben benutzt gewesene Lohe liefert mit Aetzkali unter Dampfdruck behandelt ein gutes Material für Papierbrei, dessen Darstellung J. Broad[4]) (in London) sich (für England) patentiren liess.

Joh. Zeman[5]) liefert eine kurze Beschreibung der Maschinen für Papierfabrikation auf der Londoner Ausstellung von 1872.

J. S. Lewis[6]) (in Boston) liess sich (für England) ein Verfahren der Darstellung von Banknotenpapier patentiren. Das zu verwendende Papier wird in eine schwache Lösung von Silbernitrat getaucht, im Dunkeln getrocknet, dann dem Lichte ausgesetzt, wenn es die gewünschte Nüance erlangt hat, in einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron gewaschen und schliesslich mit reinem Wasser abgespült. Will man der Oberfläche des Papiers eine Zeichnung ertheilen, so bedeckt man es, bevor es an's Licht gebracht wird, mit einer entsprechend ausgeschnittenen Schablone aus Pappendeckel.

Die mit der thierischen Membran so übereinstimmenden Eigenschaften

---

1) C. T. Burton, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 395.
2) J. H. Johnson, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 228.
3) B. H. Paul, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 301.
4) Broad, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 301.
5) Joh. Zeman, Dingl. Journ. CCV p. 497.
6) J. S. Lewis, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 441.

s Pergament-Papiers führten L. Brandegger[1]) schon vor hreren Jahren auf den Gedanken, diesen Stoff auch zu künstlichen urstdärmen[2]) zu verarbeiten, doch ist es ihm erst in neuester Zeit lungen, mittelst eigens hierzu construirter Maschinen solche Pergamentpierdärme, durch eine selbst in kochendem Wasser unlösliche *chemisch verndene* (nicht zusammengeklebte) Naht geformt, in jeder beliebigen Weite uerhaft, billig und in genügender Länge herzustellen. Bei der immer hr steigenden Produktion von Wurstwaaren reichen die animalischen irme nicht mehr für den Bedarf aus und müssen zu Preisen, welche für e Wurstfabrikanten zu bedenklicher Höhe gestiegen sind, zum Theil aus rnen Ländern bezogen werden. Um so mehr dürfte daher ein Surrogat boten sein, welches das natürliche Material ersetzen kann, nicht zu theuer mmt und sich besonders vor den Thierdärmen durch grösste Reinlichkeit d Appetitlichkeit auszeichnet. Es giebt nicht leicht etwas grösseren Degout regendes, als wenn diese, oft nur oberflächlich gereinigten, mit den Miasmen ner beginnenden faulen Gährung geschwängerten Thierdärme dennoch einfüllt werden und dann auch den besten Wurstinhalt, im Sommer sogar f eine höchst gesundheitsgefährliche Weise, verderben können. Alles das llt bei Anwendung von Wursthülsen aus Pergament-Papier weg. Des Verssers in Verbindung mit praktischen Wurstfabrikanten angestellten Verche haben ergeben, dass die künstlichen Därme nicht nur ebenso gut das infüllen, Abbinden, Räuchern, Sieden, Braten und Ablösen gestatten, ndern sogar den Inhalt besser conserviren, weil sie nicht der Fäulniss terliegen, somit auch den Inhalt nicht verderben, resp. vergiften können. llerdings hat der künstliche Darm, auch seinen Nachtheil: es geht in ihm, ie sich die Wurstler ausdrücken, die Wurstmasse etwas zurück, da der apierdarm bei seiner geringern Contractibilität den Wurstinhalt, wenn ieser auszutrocknen beginnt, nicht ganz so straff umschliesst, wie der Naturarm. Dieser kleine Nachtheil dürfte aber gegenüber den anderen Vorieilen des Papierdarms, sowohl für den Wurstfabrikanten wie für das conımirende Publikum von nur geringer Bedeutung sein. — Da das Pergamentapier mittelst Schwefelsäure bereitet wird, so möchte hier und da das Vorrtheil entstehen, der künstliche Darm könnte auch noch Schwefelsäure entlten und somit für die Gesundheit schädlich wirken. Dem ist aber durchaus cht so, sondern es giebt nicht leicht einen chemisch reinern Stoff als Pergaent-Papier. Wird nämlich aus demselben die Säure nicht bis zur letzten pur ausgewaschen, so dass es absolut säurefrei ist, so verliert es alle Festigeit, wird brüchig und überhaupt zu jedem Zwecke unverwendbar. Die nwendung der künstlichen Därme ist im Uebrigen ganz dieselbe, wie die r natürlichen und müssen jene vor dem Einfüllen ebenfalls durch Einlegen Wasser gehörig erweicht werden. Um die Lebensfähigkeit des neuen nternehmens zu erproben, hat Verf. zunächst mit der Fabrikation der gangrsten Sorte (Mitteldärme 84 Millim. breit) begonnen, der aber bei

1) H. Brandegger, Deutsche Industriezeit. 1872 p. 228.
2) Jahresbericht 1865 p. 675.

günstigem Erfolg sofort die anderen untenstehend verzeichneten nachfolgen werden. Dieser neue Artikel dürfte übrigens sonst mannichfache Verwendung, z. B. zu Umhüllungen und Verpackungen, Patronenhülsen für Pulversprengungen, Bierausfüllschläuchen, Eisbeuteln u. dergl. finden.

Nr. 2.	Kranz-Därme,	60 Millim.	breit,	3 1/2 Kr. s. W.	pro Klafter = 1,718 Met.
,, 3.	Mittel-Därme,	84 ,,	,,	4 1/2 ,, ,, ,,	
,, 4.	Plump- oder Butt-Därme	108 ,,	,,	6 ,, ,, ,,	
,, 5.		140 ,,	,,	8 ,, ,, ,,	
,, 6.		175 ,,	,,	10 ,, ,, ,,	

Asphaltröhren. Bei der im Jahre 1871 in Wien stattgehabten Versammlung des Vereines der deutschen Gas- und Wasserfachmänner war eine Collection von verschiedenen Röhrenmustern, aus mit Asphalt imprägnirtem Papier erzeugt, zur Ansicht ausgestellt. Nachdem zugleich eine grosse Zahl Atteste von Gemeinden, Fabriks- und Bergwerksbesitzern über die mehrjährige Verwendung dieser Asphaltröhren sich äusserst günstig ausgesprochen, überdies auch Autoritäten der technischen Branche in gleicher Weise ihr Votum abgegeben, so glauben wir unseren Lesern über diese Röhren um so mehr eine ausführlichere Mittheilung bringen zu sollen, als auch durch am Probirplatz der Wiener Hochquellen-Wasserleitung direct gemachte Druckproben die grossen Vorzüge der Asphaltröhren bestätigt worden sind. Diese Röhrensorte eignet sich ausser zur Gas- und Wasserleitung noch insbesondere zur Zuführung und Vertheilung von Salzsoolen und ähnlichen, die Metalle angreifenden Flüssigkeiten; sie finden ferner mit grösstem Vortheile ihre Verwendung für Gebläse-, Sprachrohr-, unterirdische Telegraphendraht-, Wind- und Wellenleitungen in Bergwerken und viele andere ähnliche Zwecke.

Die Fabrikation dieser Röhren 1) findet in der Fabrik von J. Ch. Leye in Bochum in der Weise statt, dass eine eigene Papiersorte, deren Breite der Länge der einzelnen Rohre gleichkommt, durch geschmolzenes Asphalt (Erdharz) gezogen und mittelst eigenthümlich construirter Maschinen auf einen Cylinder gewickelt wird, dessen Stärke der lichten Weite der zu fertigenden Röhre entspricht und bei welcher Manipulation die heisse Asphaltmasse gleichmässig vertheilt wird. Nach dem Erkalten der in solcher Art geformten Röhre wird dieselbe vom Kerne abgezogen und mit einem besonderen harten, unauflöslichen, gas- und wasserdichten Ueberzuge der inneren Fläche versehen, wodurch letztere glatt und spiegelblank wird, während die Aussenseite einen Anstrich von Asphaltfirniss, gemischt mit feinem Quarzsand, erhält. Dieses Fabrikat besitzt nun eine solche Festigkeit und Dichtheit, dass es einem Druck von mehr als fünfzehn Atmosphären widersteht, wenngleich die Wandstärke kaum einen halben Zoll beträgt. Die Asphaltröhren können also unter den höchsten Dämmen mit vollster Sicherheit liegen und leiden eben so wenig von Stössen, Erschütterungen als auch von ungleichen Pressungen, wie dieselben in der Praxis oft vorkommen.

1) Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1872 p. 149; Polyt. Centralbl. 1872 p. 786.

Da Asphalt den Einflüssen der Witterung Trotz bietet, daher auch schon die alten Egyptier bei ihren Mumien ihn benutzten und Asphalt heutzutage bei Dächern, Trottoirs u. dergl. verwendet wird, so ist vorauszusehen, dass auch die Asphaltröhren eine unbegrenzte Dauer besitzen müssen, indem auf ihr Aeusseres lediglich nur die Bodenfeuchtigkeit einzuwirken vermag. Bekanntlich werden eiserne Röhren, bevor dieselben in die Erde gebettet werden, mit einem Theer-, Harz- oder Asphaltüberzug versehen, um hierdurch an Dauerhaftigkeit zu gewinnen. Wenn nun aber der bei eisernen Leitungen nur als Schutzmittel dienende Körper bei den Asphalt-Röhren als Erzeugungsmaterial benutzt wird, so ist klar, welche grosse Haltbarkeit die letzteren besitzen müssen. Nicht nur, dass in dieser Beziehung mehr als sechzehnjährige Erfahrungen vorliegen, sondern Verff. hatten auch selbst Gelegenheit, ein Asphaltrohr zu sehen, welches bereits 15 Jahre bei einer Gasleitung in Gebrauch gewesen, vollständig unversehrt war und nicht die kleinste Beschädigung erlitt, als es kürzlich einem Druck von 24 Atmosphären unterworfen wurde.

Erschütterungen jeder Art, sowie Frost, wirken auf Asphaltröhren in gar keiner Weise ein und nachdem dieselben ferner den Zerstörungsursachen der Metallröhren durch Oxydirung oder durch ätzende Beimischungen der durchgeleiteten Flüssigkeiten nicht unterliegen, so erleidet ihre Dauerhaftigkeit auch in dieser Hinsicht keine wie immer geartete Beeinträchtigung. Asphalt ist ein schlechter Wärmeleiter, weshalb das in daraus erzeugten Röhren geleitete Wasser im Winter vor Kälte, im Sommer gegen Erwärmung geschützt ist; dieselbe Eigenschaft verhütet auch die bei den Metallröhren so schädliche Ausdehnung und Verkürzung nach der Längenrichtung, wodurch häufig Röhrenbrüche und Undichtigkeiten entstehen. In Folge dessen können Asphaltröhren viel leichter in die Erde gebettet werden, und wohlfeiler wird hierdurch eine solche Leitungsanlage auch. Die Asphaltröhren oxydiren nicht, es erleidet daher weder Wasser noch irgend eine andere Flüssigkeit beim Durchfliessen eine Veränderung und die Asphaltröhren werden auch dann nicht verändert, wenn der Erdboden corrosive Stoffe enthält, durch welche jedes Metall früher oder später zerstört wurde, wie dies in vielen Bergwerken der Fall ist. Das geringe Gewicht dieser Röhren gegen eiserne (wie 1 : 5) ermässigt nicht blos die Transportkosten namhaft, sondern auch die Auslagen beim Legen selbst. In England, dem billigsten Produktionslande für Metallröhren jeder Art, stellen sich die aus Asphalt gefertigten Leitungen im vollendeten Zustande auf den vierten Theil des Preises der aus Blei und auf ungefähr die Hälfte der aus gewalztem Eisen hergestellten. Das Legen und Dichten der Asphaltröhren geht so schnell und leicht von Statten, dass ein geübter Arbeiter im Tage ca. 20 à 30 Klafter zweizöllige Leitung fertig bringt, da infolge des geringen Gewichtes ein ziemlich langes Röhrenstück ausserhalb des Grabens zusammengefügt, gedichtet, und sodann auf einmal in die Erde gelegt werden kann. Die einzelnen Asphaltröhren werden in 19 Grössen von 2—15 Zoll lichter Weite in Stücken von 7 Fuss Baulänge erzeugt und ebenso jede beliebige Krümmer- oder Ableitungsfigur geliefert, welch letztere übrigens auch in sehr einfacher Art unmittelbar am Legungsplatze gebildet werden kann. Etwa nöthiges Abschneiden wird mit einer

gewöhnlichen Holzsäge bewirkt, und kann eine Leitung aus Asphaltröhren ohne alle Umstände und Gefährdung mit jeder bereits bestehenden aus Metall zusammengekuppelt werden, und umgekehrt ist es sehr leicht, in Asphaltröhren schmiedeeiserne Ableitungsröhren solid einzuschrauben. Um hinsichtlich der bereits erwähnten Billigkeit einen beiläufigen Anhaltspunkt zu haben, sei noch angeführt, dass die Klafter Asphaltröhren sammt dem zur Zusammenfügung und Verdichtung erforderlichen Material franco Wien für zweizöllige Röhren 1 fl. 75 kr., von vierzölliger lichter Weite 3 fl. 80 kr., von zehnzölliger lichter Weite 12 fl., von fünfzehnzölliger lichter Weite 19 fl. 80 kr. kostet. Die Arbeit des Dichtens und Fertigmachens kann von jedem gewöhnlichen halbwegs intelligenten Arbeiter binnen wenigen Stunden vollständig erlernt werden. Nach dem hier Gesagten dürften die Asphaltröhren als eine höchst wichtig und nützliche Erfindung der Beachtung der Gemeinden, sowie einzelner Fabrikanten und Hausbesitzer u. s. w. empfohlen werden.

VII. Gruppe.

Gerberei, Firniss und Kitt, Kautschuk und Guttapercha, Holzconservation.

Gerberei.

A. Reimer[1]) legt in einer umfassenden Abhandlung die Resultate seiner Studien zur wissenschaftlichen Begründung der Gerberei dar. Die rasche Entwickelung der Chemie in der Neuzeit hat auf die Industriezweige, deren Processe wesentlich auf chemische Gesetze zurückgeführt werden, einen ungemein günstigen Einfluss ausgeübt. Die früher traditionell sich fortpflanzenden Methoden, welche sich nur langsam auf empirischem Wege weiter entwickelten, sind einer rationelleren Behandlung der Rohstoffe gewichen, welche die neuen Entdeckungen der Wissenschaft rasch auf die Praxis überzutragen und zur Vervollkommnung derselben anzuwenden bestrebt ist. In dieser Beziehung hat sich namentlich die Färberei ausgezeichnet; man hat nicht nur die Entdeckung neuer Farbstoffe rasch für die Praxis nutzbar zu machen gewusst, auch die praktischen Manipulationen, welche der wissenschaftlichen Erkenntniss weit vorausgeeilt waren und sich durch die Erfahrung auf eine bewundernswürdige Höhe emporgeschwungen hatten, sind nach den verschiedensten Richtungen hin erklärt und auf diese Weise deren Weiterentwickelung Vorschub geleistet worden. Die Einwirkung der Farbstoffe und deren Befestigung auf die Faser sind Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, auf Grund deren mehrere Theorien aufgestellt worden sind. Die Gerberei hatte sich bis in die neuere Zeit einer ähnlichen Aufmerksamkeit nicht zu erfreuen, die Praxis hatte sich allerdings, aber nur auf empirische Weise ausgebildet, die Wissenschaft hatte auf die Weiterentwickelung wenig oder keinen Einfluss ausgeübt. Zwar wurden die Untersuchungen der Gerbmaterialien auf ihren Gerbstoffgehalt mit wesentlichen Verbesserungen bedacht und es entstanden neue Methoden, die gegenwärtig gestatten, den Gerbstoffgehalt mit ziemlicher Schärfe

1) A. Reimer, Dingl. Journ. CCV p. 143, 248, 358, 457; Polyt. Centralbl. 1873 p. 49, 113 u. 256; Monit. scientif. 1873 p. 584, 688.

[redacted]

bestimmen zu können, aber die Einwirkung der Gerbmaterialien auf die Haut selbst und die Veränderungen welche dieselbe dadurch erleidet, wurden minder berücksichtigt. Die jüngste Zeit erst hat diese Lücke ausgefüllt und letztere Fragen auch in den Bereich der Forschung gezogen. Im Folgenden giebt nun der Verf. eine kurze Uebersicht der Resultate, welche die bisherigen Untersuchungen geliefert haben.

Fr. Knapp[1]) gab in seiner classischen Arbeit über Natur und Wesen der Gerberei und des Leders die erste wissenschaftliche Erklärung des Begriffes Leder und der bei seiner Bildung thätigen Processe. Er begründet seine Definitionen durch ausgedehnte Experimente und tritt hauptsächlich der verbreiteten Ansicht entgegen, dass Leder eine chemische Verbindung von Gerbstoff mit Haut sei. Dies ist nach ihm nicht der Fall, denn andere leimgebende Stoffe geben bei gleicher Behandlung kein Leder. Die Verschiedenheit der chemischen Natur der Gerbmittel, welche alle die gleiche Wirkung auf Haut hervorbringen, spricht dagegen. Gehen organische Körper mit einer bestimmten histologischen Form eine chemische Verbindung ein, so verschwindet in der Regel die Structur, beim Leder hingegen tritt sie um so deutlicher hervor. Das auf die Haut fixirte Gerbmittel verhält sich wie chemisch frei, sein Verhalten gegen andere Körper ist dasselbe geblieben, auch geht die Verbindung mit der Faser nicht nach stöchiometrischen Verhältnissen vor sich. Beim Kochen von Leder mit Wasser findet eine Umwandlung der Hautfaser in Leim statt, ohne Freiwerden der Gerbsäure, es entsteht vielmehr die charakteristische Verbindung von Gerbsäure mit Leim.

[redacted]

kleben der Fasern beim Trocknen verhindert worden ist. Die rohe Haut bildet nach dem Trocknen eine steife hornartige Masse, eine Folge des Aneinanderklebens der einzelnen Fasern. Die Gerbung hat den Zweck, dieses Aneinanderkleben zu verhindern, indem die Gerbmittel in die Poren der Haut eindringen und die einzelnen Fasern umhüllen. Bei einzelnen Gerbmitteln (Lohe) ist das Leder nach dem Trocknen sogleich offen und geschmeidig, bei anderen (Alaun) muss dieser Zustand erst durch Ziehen und Dehnen (Stollen) hervorgebracht werden. Die Kraft der Haut, Substanzen zu fixiren, beruht wie bei den Geweben überhaupt, auf der Vergrösserung der Oberfläche durch die faserige Structur. Die Gerberei ist somit nur ein specieller Fall des Processes der Färberei und die Verschiedenheit der Kraft, mit welcher bei der Loh- und Weissgerberei der Gerbstoff von der Haut zurückgehalten wird, ist vergleichbar mit den ächten und unächten Farben der Färberei. Ein Leder ohne allen Gerbstoff lässt sich darstellen durch Verdrängen des Wassers aus den Poren der Haut durch Alkohol und Aether. Es hat das Aussehen und die Eigenschaften weissgarer Leder und diese Umwandlung schliesst es vollkommen aus, das Leder als das Ergebniss einer chemischen Verbindung zu betrachten. Im Anfange giebt Fr. Knapp, veranlasst durch die Erfahrung in der Färberei, dass die Stoffe sich am dauerhaftesten auf die Zeuge befestigen, wenn sie unmittelbar auf der Faser selbst niedergeschlagen werden, die Vorschrift zur Gerbung mit unlöslichen Seifen.

Eine mikroskopisch-chemische Untersuchung über die Structur des Bindegewebes lieferte ferner A. Rollet[1]). Derselbe zeigte, dass Kalk- und Barytwasser eine eigenthümliche Wirkung auf das Bindegewebe ausüben. Beide verändern die morphologische Beschaffenheit desselben nicht, sondern zerlegen nur die Bindegewebsmassen in ihre einzelnen Formelemente, fasern sie auf und gestatten die Isolirung der einzelnen Fäserchen. Gleichzeitig lösen sie eine geringe Menge eines Eiweisskörpers auf, dessen Vorhandensein das Zusammenkleben der einzelnen Fasern bewirkt. Beim Neutralisiren wird derselbe ausgeschieden. Das Barytwasser wirkt energischer und in kürzerer Zeit als Kalkwasser, die Wirkung gilt sowohl für das Bindegewebe der Sehnen wie der Haut. Rollet vermuthet, dass auch verdünnte Säuren diese Wirkung ausüben; da sie aber eine starke Aufquellung verursachen und dadurch die mikroskopischen Merkmale verwischen, so eignen sie sich weniger wie Kalk- und Barytwasser zur Verwendung. Er fand weiter, dass sich beim Rindercorium durch diese Flüssigkeiten zunächst aus den Faserbündeln Fasern von bedeutenderem Durchmesser abzweigen, welche keine Anzeichen an sich tragen, dass sie noch weiter spaltbar sind; nach längerer Einwirkung spalten sie sich jedoch weiter in der Richtung ihrer Längenachse und zerfallen in ihre Formelemente. Am geeignetsten zur Untersuchung ist fertiges Leder, welches alle Verhältnisse des frischen Bindegewebes auf die deutlichste Weise zeigt; die vorhergehenden Operationen haben nur zu einer Isolirung der einzelnen Formelemente geführt. Ein Lederdurchschnitt zeigt hauptsächlich zwei Schichten, welche sich von

1) Jahresbericht 1858 p. 516.

einander unterscheiden. Die innere stärkere Schicht, das Hauptlager der Lederhaut, besteht aus verschiedenen dicken Bündeln der oben beschriebenen Fasern, vielfach durchflochten. Verfolgt man ein solches Bündel nach der Oberfläche des Corium zu, so nimmt man wahr, dass es sich dann auflöst, in jene Formelemente zerfährt, deren Isolirung durch längere Einwirkung von Kalk- und Barytwasser gestattet wird. Das Bindegewebslager der menschlichen Lederhaut verhält sich genau so wie das des Rindes. Verdünnte Säuren verwandeln das Bindegewebe in eine zähe und klebrige Masse, ebenso die Lösungen der reinen Alkalien. Längere Einwirkung verwandelt es in eine scheinbar structurlose Masse, beim Neutralisiren tritt jedoch die frühere Structur wieder zu Tage. Behandelt man Bindegewebe mit sehr verdünnter Säure, wäscht mit Wasser aus und setzt sehr vorsichtig Ammoniak zu, zur Neutralisation noch vorhandener Säure, so nimmt man wahr, dass durch Schütteln der Flüssigkeit derselbe fadige Filz entsteht welcher durch längere Einwirkung von Kalkwasser hervorgebracht wurde.

Im Jahre 1866 veröffentlichte Fr. Knapp[1]) eine zweite Untersuchung über das Wesen der Weissgerberei. Er erörterte darin die Wirkungsweise, welche der Nahrung im Ganzen und Einzelnen zukommt. Der Zusatz von Kochsalz zum Alaun hat nicht den Zweck, Chloraluminium zu bilden, denn es findet keine Umsetzung statt; dasselbe bewirkt vielmehr einen gesteigerten endosmotischen Austausch der Flüssigkeiten und führt den Alaun mit grösserer Schnelligkeit zu den Fasern hinüber.

Das Eigelb ist wirksam durch seinen Eiweiss- und Oelgehalt. Eiweiss wird von Alaun gefällt und der voluminöse Niederschlag von der Haut gern aufgenommen. Ebenso nimmt die Haut Fette auf. Der Vortheil des Eigelbes beruht aber wesentlich darin, dass sich das Fett in demselben im Zustande der feinsten Vertheilung befindet. Es kommt ihm kein besonderer Vorzug vor anderen Oelen zu; wenn man nur diese auf kunstgerechte Weise in eine Emulsion umwandelt, so wirken sie ebenso. Die verschiedensten Oele, im Zustande einer Emulsion angewandt, geben stets das gleiche Resultat. Die mangelhaften Resultate, welche die Praxis bisher damit erzielt hat, sind nur der wenig sachverständigen Behandlung derselben zuzuschreiben. Das Mehl bewirkt ebenso sehr das Aufgehen des Leders wie es für den Zug Bedingung ist. Eingehende Untersuchungen ergaben, dass es nur die Kleberbestandtheile sind, welche von der Haut aufgenommen werden; die Stärke wird nicht fixirt, deren Gegenwart ist aber trotzdem ein Vortheil, da sie die flockige Beschaffenheit des Niederschlages und dessen feine Zertheilung begünstigt und diesen dadurch für die Haut leichter aufnahmefähig macht. Andere Proteïnkörper, z. B. Casein, werden mit derselben Begierde und Leichtigkeit aufgenommen und das Resultat ist ein gleich günstiges. Die Wirkungsweise der Bestandtheile des Mehles wird durch einen vergleichenden Versuch in das rechte Licht gestellt. Eisen- und Thonerdeseife, erhalten durch Ausfällen von Eisenchlorid- und Alaunlösung, wird unter Zusatz von Kochsalz mit Haut zusammengeknetet. Der Niederschlag wird langsam und

1) Jahresbericht 1866 p. 614.

schlecht von der Haut aufgenommen, ballt sich zusammen und verliert seine Hauptbedingung zur Aufnahme, die lockere Beschaffenheit. Rührt man jedoch die Seifenlösung vor dem Ausfällen mit fein geschlämmtem Thon an, so geht die Aufnahme ungleich rascher und schneller vor sich und der Niederschlag behält seine flockige Beschaffenheit. Damit ist die Wirkung der Stärke erklärt, sie schützt die Kleberbestandtheile vor dem Zusammengehen und entspricht dem Thonzusatze bei letzterem Versuche. Nach diesen Versuchen macht Fr. Knapp folgende Schlüsse über die Wirkung der Nahrung im Ganzen: Der Alaun wirkt als solcher, ohne Umsetzung mit Kochsalz, er bereitet die Haut zur Aufnahme der übrigen Stoffe vor, das Kochsalz beschleunigt seine Aufnahme. Die gar machenden Mittel sind die Kleberbestandtheile mit Thonerde verbunden und das Fett. Diese bewirken das Aufgehen und die satte Beschaffenheit der Haut. Erhöhte Temperatur ist dabei nicht nothwendig. Am Ende weist Knapp nach, dass die Mürbheit mancher Leder von einem Rückhalt an Kalk herrührt; derselbe setzt sich mit Alaun zu Gyps um und inkrustirt die Faser. Jeder spröde krystallinische Körper hat dieselbe Wirkung. Der Kalk kann unschädlich gemacht werden durch Bildung von Kalkseife oder von amorphem phosphorsaurem Kalk.

Eine neuere Untersuchung über die Zusammensetzung der Haut und die Veränderung derselben beim Gerben mit Lohe rührt von A. Müntz[1]) her. Derselbe untersuchte die Haut (Rindshaut von mittlerer Stärke) nach dem Reinigen und Enthaaren, nach dem Aufenthalt in saurer Gerbbrühe und nach vollendeter Gerbung, und beschreibt ausführlich die einzelnen Operationen. Die rohe Haut fand er zusammengesetzt aus:

C	51,43	Proc.
H	6,64	,,
N	18,16	,,
O	23,06	,,
Asche	0,71	,,

Nach dem Aufenthalt in der sauren Brühe während fünf Wochen hatten 86,56 Grm. Haut 16,25 Grm. Gerbstoff aufgenommen. Die Zusammensetzung dieses Produktes war:

C	52,10	Proc.
H	6,30	,,
N	15,31	,,
O	25,99	,,
Asche	0,30	,,

Auf Grund der Analyse der Haut berechnet er die Menge der einzelnen Bestandtheile in dem Gewichte der angewandten Haut; mit Berücksichtigung der Gewichtszunahme und der Analyse des Leders findet er die Menge der einzelnen Bestandtheile in dem Leder. Die Differenz giebt ihm die Zusammensetzung der aufgenommenen Gerbsubstanz, welche auf Procente gebracht folgendes Resultat ergiebt:

1) Jahresbericht 1869 p. 654; 1871 p. 837. (Vergl. aus Dingl. Journ. CXCV p. 466).

[redacted]

C 54,72 Proc.
H 4,42 „
O 40,87 „

Bei der vollendeten Gerbung, nachdem die Haut fünf Wochen in der sauren Brühe und eilf Monate in den Gruben gewesen war, fand er auf 31,37 Grm. Haut 26,01 Zunahme und die Zusammensetzung des Leders war:

C 52,68 Proc.
H 5,65 „
N 9,07 „
O 31,67 „
Asche 0,93 „

In derselben Weise wie vorher die Zusammensetzung der Gerbsubstanz berechnet, ergab sich:

C 53,80 Proc.
H 4,42 „
O 4,87 „

Ausserdem ergab sich auf 100 Leder 0,86 Stickstoff weniger, als in der angewandten Haut. Müntz zieht desshalb dafür 4,73 Grm. Haut ab, die sich nach seiner Ansicht während der Gerbung zersetzt haben und findet jetzt die Zusammensetzung der fixirten Substanz wieder:

C 54,72 Proc.
H 4,41 „

[redacted]

Arbeit desselben Verfassers (Erfahrungen auf dem Gebiete der Gerberei.)[1]). Derselbe beschreibt sämmtliche Zweige der Gerberei und classificirt die Leder nach ihrer Behandlungsweise. Verf. beschränkt sich darauf, diese Classifikation wiederzugeben: In der Lohgerberei werden bei Sohlleder die Eiweisskörper der Haut und die gelöste leimgebende Substanz chemisch umgewandelt durch tannin- und proteïnhaltige Vegetabilien. Bei Oberleder findet eine Umwandlung der Eiweisskörper mit Einschluss der Möglichkeit einer gleichen Einwirkung auf die leimgebende Substanz statt. In der Weissgerberei findet nur eine chemische Umwandlung der Eiweisskörper durch Mineralsubstanzen statt, die leimgebende Substanz bleibt unverändert. Die Sämischgerberei ist ein rein physikalischer Färbeprocess; die allein übrig gebliebenen indifferenten Gebilde grober Faserstränge und Zellwandungen der eigentlichen Lederhaut werden mit chemischen Umsetzungsprodukten animalischen Fettes mechanisch überzogen. Die Bereitung von Fettgarleder ist theils auf chemische, theils auf physikalische Processe zurückzuführen, theils Gerbe-, theils Färbeprocess; die Eiweisskörper allein werden chemisch umgewandelt, die leimgebende Substanz bleibt unverändert und die groben Faserstränge der eigentlichen Lederhaut werden mechanisch überzogen durch animalische und vegetabilische Fette. Fasst man diese Untersuchungen zusammen, so ergeben sich noch verschiedene Punkte, deren Beantwortung noch offen oder noch nicht genügend ist. Die Wirkung des Alaunes und Kochsalzes, namentlich aber die Frage, findet unter Umständen eine Zerlegung des einen oder anderen dieser Salze statt, ist noch nicht genügend aufgeklärt. Die Zwischenlagerungen des Bindegewebes fasst man allgemein als Eiweisskörper auf, ohne Kenntniss ihrer Zusammensetzung und näheren Eigenschaften, die reine Bindegewebsfaser kennt man weder bezüglich der Zusammensetzung noch chemischen Veränderung. Folgende Untersuchung ist zu dem Zwecke unternommen, nähere Aufklärung darüber zu bringen. Verf. ging dabei von der Idee aus, die Haut womöglich in ihren einzelnen Bestandtheilen kennen zu lernen, die für die Gerbung wichtigen zu isoliren und deren Zusammensetzung und Eigenschaften im Allgemeinen festzustellen, insbesondere auch mit Rücksicht auf die einzelnen Gerbeoperationen.

Folgende Punkte waren dabei näher in's Auge zu fassen:

die Haut für sich, ihre Bestandtheile im Allgemeinen;
der Stoff, welcher das Zusammenkleben der einzelnen Hautfasern bewirkt;
die reine Bindegewebsfaser;
Haut und Wasser;
Haut bei Behandlung mit Kalk;
Haut und verdünnte Säuren;
Einwirkung verschiedener Gerbstoffe auf Haut im Ganzen;
Antheil der einzelnen Hautbestandtheile an der Gerbung;
Folgerungen aus dem Ganzen.

I. *Die Haut.* Die thierische Haut ist ein zusammengesetztes Organ und besteht aus mehreren Schichten, welche sich sowohl anatomisch wie

1) Verhandlungen des Vereines zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen 1862.

chemisch verschieden verhalten. Sie besteht aus der Oberhaut, der eig
lichen Lederhaut oder Corium und dem Unterhautzellgewebe. Die Oberl
zerfällt in die Hornschichte, ein an dem Lebensprocess nicht mehr t
nehmendes Gebilde, welches nur die Berührung mit der Aussenwelt vermit
und in das Malpighi'sche Netz, einer mit Flüssigkeit gefüllten und aus l
haltigen Zellen bestehenden Schichte, die bei dem Lebensprocess thäti
und bei der gereinigten Haut die Narbe bildet. Die Epidermis ist Sitz
Haare; dieselben ragen allerdings scheinbar in das Corium hinein, abe
mittelbar mit einer sich bis dahin ziehenden Einstülpung der Oberhaut.
Corium oder die eigentliche Lederhaut ist bei weitem dicker als die üb
Hautschichten, es ist der eigentliche Repräsentant des Ganzen und di
schmeidigkeit und Biegsamkeit, nebst Festigkeit, überhaupt die hauptsä
zu Tage tretenden Eigenschaften der Haut an sich rühren von ihm her.
zerfällt in die der Oberhaut zunächst liegende intermediäre Schichte u
die eigentliche Lederhaut. Beide bestehen hauptsächlich aus Bindege
fasern mit elastischen Fasern durchzogen und sind die Bindegewebsfase
der eigentlichen Lederhaut zu Bündeln vereinigt, die sich in den verschi
sten Richtungen kreuzen und im Allgemeinen mit der Oberfläche des C
parallel laufen. Beim Austritt der Faserbündel in die der Epidermi
gekehrte Grenzschichte zerfahren jene Faserbündel in ihre Elemente, d
flechten sich in verschiedener Weise und bringen so die dichte eigen
liche Beschaffenheit jener Grenzschichte zu Stande. Das Unterhautzellg
besteht aus formlosem Bindegewebe, es nimmt keinen Theil an dem G
process, sondern wird vorher abgestossen. Der Hauptbestandtheil der
rischen Haut sind die Bindegewebsfasern; ausserdem enthält dieselb
Zellen der Oberhaut, Spiral- und elastische Fasern, Einlagerungen von
zellen und ein Albuminoid, welches das Zusammenkleben der Fasern
ursacht und das man als identisch mit Eichwald's Mucin erklär
ferner geringe Mengen Eiweisskörper und Aschenbestandtheile. Beim K
mit Wasser geht das Bindegewebe in Leim über, die übrigen Hauptbe
theile haben keinen Theil an der Leimbildung. Müntz fand, wie ob
gegeben, über 95 Proc. Leim aus der angewandten Trockensubstan
Haut[1]) und würde dies ungefähr dieselbe Menge Bindegewebe repräse
da, wie man annimmt, bei der Leimbildung nur eine moleculare Umse
und keine weitere chemische Veränderung vor sich geht.

Die Operationen der Gerberei behandeln nicht die Haut im we
Sinne, sondern die von den Haaren und dem Unterhautgewebe, sow
hängenden Blut- und Fleischtheilen befreite sogenannte „Blösse". I
Produkt ist es auch, welches im weiteren Verlaufe dieser Abhandlung
„Haut" verstanden wird. Verf. benutzte meist Kalbhaut, die durch Be
lung im Kalkäscher enthaart worden war, nur in einzelnen Fällen

1) Diese Zahl ist jedenfalls etwas zu hoch gegriffen; Müntz berücks
nur noch Zellsubstanz, Fett und Asche; da aber die Haut auch noch einen ei
ähnlichen Körper enthält und dieser, wie später erläutert wird, beim Kochen
coagulirt, also mit in den Leim übergeht, so nimmt er diesen fälschlich
Leim an.

ch Schwitzen enthaarte Haut verwandt und ist dies speciell dabei bemerkt. s Produkt, welches der Verf. vom Gerber als Blösse bekam, also bereits frei Haaren und Unterhautgewebe sowie gröberen Verunreinigungen, war für späteren Zwecke, wo es sich darum handelte, Haut im chemischen Sinne n zu haben, nicht verwendbar. Verf. unterwarf es einer nochmaligen Reiung und verfuhr dabei in folgender Weise: Zunächst wurde die Blösse hmals mit einem stumpfen Messer sorgfältig ausgestrichen und dadurch e weissliche Brühe entfernt, welche hauptsächlich Fett und Kalk, zum eil wohl als Kalkseife, enthielt. Dann wurde sie etwa einen halben Tag g einem constanten Strome fliessenden Wassers ausgesetzt, unter öfterem rchwalken wieder ausgestrichen und diese Operation je nach Bedürfniss h einige Male wiederholt. Die zuletzt durch Ausstreichen entfernte ssigkeit ist fast hell und enthält nur noch geringe Mengen Bindegewebe, ches sich mechanisch mit abstösst. Jetzt wurde die Haut, welche durch letzten Operationen ein blendend weisses Aussehen erhalten hatte, in einne Stücke geschnitten und mittelst Metalldraht in hohe Glascylinder gegen, welche mit destillirtem Wasser gefüllt waren. Es wurde dabei beders darauf geachtet, dass in jedem einzelnen Cylinder die Haut möglichst hing und, allerdings vollständig vom Wasser bedeckt, eine ziemlich hohe sserschichte unter sich hatte. Auf diese Weise wurden die noch vordenen Verunreinigungen rasch und vollständig entfernt; das destillirte sser trübt sich etwas, bleibt jedoch nach zwei- bis dreimaliger Erneuerung lständig klar und die Haut kann dann als rein angesehen werden. Alle ter zur Verwendung kommende Haut ist auf diese Weise gereinigt.

Es wurde zunächst daraus dargestellt:

1. *Der Stoff, welcher das Zusammenkleben der Fasern bewirkt.* Rollet merkt in seiner oben citirten Abhandlung, dass er durch Baryt- und Kalkser aus der menschlichen und Rindshaut einen Körper auszog, der beim tralisiren dieser Flüssigkeiten als weisser, flockiger Niederschlag erhalten de. Eine spätere Abhandlung dieses Forschers [1]) hatte den Zweck, diese lagerungen näher zu studiren, und benutzte er als Darstellungsmaterial rdesehnen. Diese wurden in Wasser gewaschen und geknetet, bis Ferronkalium keinen Niederschlag mehr gab, und darauf einige Tage mit Kalkser digerirt. Der durch Neutralisiren mit verdünnter Essigsäure daraus onnene Körper war in verdünnter Essigsäure, ebenso in verdünnter Salz- l Salpetersäure unlöslich, löslich in concentrirter Salz- und Salpetersäure. Substanz war aschenfrei, unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether, vernnte mit dem bekannten Geruche stickstoffhaltiger Körper und die saure sung wurde durch Ferrocyankalium nicht gefällt. In concentrirter Essigre wurde sie nur feiner vertheilt nicht gelöst, dagegen war sie leicht lösn in Kali- und Natronlauge, Baryt- und Kalkwasser. Die Lösung in Kalige reagirte neutral, Weingeist erzeugte darin eine in Wasser wieder löse Fällung, Sublimatlösung keine Veränderung und Gerbsäure geringe

---

1) A. Rollet, Ueber die Eiweisskörper des Bindegewebes. Sitzungsberichte Wiener Akademie XXXIX p. 308.

[redacted]

Trübung. Eichwald[1]) erklärte dieselbe identisch mit dem von ihm aus Weinbergschnecken und Geweben höher organisirter Thiere dargestellten Mucin.

Um zu constatiren, ob in der thierischen Haut derselbe Körper vorhanden sei, wählte der Verf. denselben Weg, den Rollet einschlug, das Extrahiren mit Kalkwasser. Die auf obige Weise gereinigte Haut wurde noch so lange mit kaltem destillirtem Wasser unter öfterer Erneuerung desselben geknetet, bis Ferrocyankalium keinen Niederschlag mehr hervorbrachte, und hierauf, nachdem sie durch Auspressen möglichst von der Flüssigkeit befreit worden war, in mit Glasstöpseln verschlossenen Cylindern sechs bis acht Tage mit Kalkwasser von gewöhnlicher Stärke digerirt. Die Extraction kann durch öfteres Umschütteln und sehr gelinde Temperaturerhöhung (bis Handwärme) beschleunigt werden, und nach der angegebenen Zeit kann man durch Neutralisiren der Flüssigkeit dem Volumen nach eine ziemliche Quantität Substanz erhalten. Das Sammeln des Niederschlages hat indess seine Schwierigkeiten; derselbe ist äusserst voluminös und setzt sich schlecht ab. Bringt man gleich anfangs Theile des Niederschlages mit auf das Filter, so werden die Poren desselben sehr leicht verstopft, das Filtriren wird dann äusserst zeitraubend und man läuft in wärmeren Räumen leicht Gefahr, dass sich ein Theil des Niederschlages, dem die schützende Decke des Kalkwassers f an der Luft verändert. Ausserdem schrumpft der anfangs voluminöse nicht wenig erscheinende Niederschlag schon nach dem Ablaufen der Flüssigkeit und noch mehr nach dem Trocknen so zusammen, dass es gar nicht gelingt, ihn in dünner Schicht vom Filter zu entfernen, ohne dass Theile letzteren daran hängen bleiben. Die Angabe von Eichwald, dass sic Zusatz von viel Essigsäure der Stoff in grossen Flocken ausscheide, Verf. für diesen Fall nicht bestätigt; sein Körper verhielt sich, wie er wiederholte sorgfältige Versuche festgestellt hat, völlig verschieden. Neutralisiren der Flüssigkeit mit Essigsäure und Zusatz bis zur sch sauren Reaction schieden sich dichte Flocken aus, bei weiterem Zusatz Säure verschwanden dieselben wieder und kamen auch nach Zusatz Menge nicht wieder zum Vorschein; es entstand vielmehr eine leicht get Flüssigkeit, die sich durch Filtriren nicht klären liess und worin man längerem Stehen ganz fein zertheilte Flocken, nicht zusammenhängend, nehmen konnte. Des Verf.'s Beobachtungen stimmen daher mit Rollet's überein, dem es auch nicht gelang, den frisch gefällten Stoff Zusatz von viel Essigsäure in flockiger und überhaupt in sammlungsfä Form zu erhalten. Verf. kann dieselben jedoch noch dahin ergänzen, man durch Zusatz einer grösseren Menge reinen Kochsalzes den Stoff w in grossen zusammenhängenden Flocken ausgeschieden erhält und hat d Verhalten zum Theil benutzt.

Die zerkleinerten Hautstücke wurden mit Kalkwasser sechs bis Tage lang digerirt und die Auszüge nach vorherigem Abpressen und Filt in einem grossen Cylinder vereinigt und mit verdünnter Essig- oder Salz

1) Ann. der Chem. u. Pharm. CXXXIV p. 177.

versetzt bis zur sauren Reaction. War das Kalkwasser ziemlich verdünnt und hat man eine grosse Menge Flüssigkeit, so sammelt sich der flockige Niederschlag bald am Boden des Gefässes und man kann nach einem halben Tage die überstehende klare Flüssigkeit mittelst eines Hebers entfernen. Den Rest sammelt man mit dem Niederschlage auf mehreren Filtern, wäscht anfangs mit schwach saurem, später mit reinem Wasser aus und spült wieder in ein grösseres Gefäss, worin man den Stoff abermals mit verdünntem Kalkwasser übergiesst und eine Nacht damit in Berührung lässt. Die nochmalige Behandlung mit Kalkwasser ist unbedingt nothwendig, denn das erste Filtrat ist nicht vollkommen klar, sondern enthält feine Zellreste, die sich nicht durch einfaches Filtriren entfernen lassen. Beim abermaligen Lösen in Kalkwasser bleiben diese Zellreste zurück. Verf. erleichterte die Reinigung noch dadurch, dass er nach dem Lösen fein gepulverte, vorher durch Kalilauge und Salzsäure gereinigte und wieder gewaschene und getrocknete Holzkohle zusetzte und damit schüttelte. Beim Filtriren durch doppeltes schwedisches Filtrirpapier erhält man jetzt ein klares Filtrat und verfährt weiter damit auf die bereits angegebene Weise. Man wäscht mit essig- oder salzsäurehaltigem Wasser, je nachdem man diese oder jene Säure zum Neutralisiren genommen, bis keine Reaction auf Kalk mehr zu bemerken ist, und verdrängt hierauf durch reines Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction. Man kann jetzt mit Alkohol unmittelbar das Wasser verdrängen und mit Aether auswaschen und auskochen; Verf. zog es jedoch vor, die Niederschläge erst vom Filter zu entfernen und die ganze vereinigte Masse anfangs mit Alkohol, später mit Aether zu behandeln.

Das Entfernen der Niederschläge vom Filter hat seine Schwierigkeiten. Ist die Flüssigkeit abgelaufen, so bleibt der Niederschlag in gallertartiger Form zurück und lässt sich schwer vom Filter lösen. Verf. verfuhr wie folgt: Er legte die Filter zwischen doppelte Lagen Fliesspapier, welches die Feuchtigkeit aufnahm. Bei gehöriger Vorsicht kann man den Punkt, wo man die Niederschläge mit geringer Mühe vom noch feuchten Filter entfernen kann, leicht finden. Die so erhaltene Substanz bildet in feuchtem Zustande zusammenhängende Blätter, welche sich durch Schütteln mit Wasser leicht wieder in eine gleichmässige schleimige Masse umwandeln lassen. Wie schon erwähnt, änderte Verf. in den Fällen, wo die Abscheidung des Niederschlages nach dem Neutralisiren nicht schnell genug vor sich ging, das Verfahren in der Weise ab, dass er überschüssige Essigsäure zusetzte und den wieder fein zertheilten Stoff durch Eintragen von reinem Kochsalz flockig ausschied. Der Niederschlag sammelt sich in diesem Falle leicht und die Flüssigkeit läuft gut ab; beim Auswaschen muss man aber das Verfahren etwas abändern. Wäscht man nämlich sofort mit Wasser, nachdem die salzhaltige Flüssigkeit abgelaufen, so schwindet der Niederschlag, die durchlaufende Flüssigkeit wird trübe und man hat viel Verlust. Der Stoff löst sich nämlich in mässig verdünnter Kochsalzlösung, die nicht unter einen gewissen Kochsalzgehalt geht, leicht wieder auf und diese erhält man, wenn man den Niederschlag und das Filter, die noch mit concentrirter Lösung vollgesogen sind, mit Wasser übergiesst. In diesem Falle befolgte Verf. das folgende Verfahren: Er liess die

concentrirte Kochsalzlösung abtropfen, presste das Filter zwischen Fliesspapier und entfernte dadurch fast alle Kochsalzlösung. Hierauf vereinigte er sämmtliche so behandelte Niederschläge auf einem grösseren Filter und übergoss sie mit viel Wasser. Das Wasser nimmt beim Durchlaufen die noch anhängenden Reste Kochsalz mit, ohne erhebliche Mengen der Substanz aufzulösen, und wenn bei fortgesetztem Auswaschen im Filtrat eine Trübung eintritt, so kann man durch Zusatz von etwas Alkohol zum Waschwasser leicht jede weitere Lösung verhindern. Die spätere Behandlung des Niederschlages ist die oben angegebene. In jedem Falle ist es nothwendig, durch nochmaliges Auflösen in Kalkwasser den Niederschlag zu reinigen.

Die Haut ist durch diese erste Behandlung mit Kalkwasser noch nicht erschöpft; man kann sie noch ein zweites und drittes Mal damit behandeln und erhält, wenn auch etwas weniger, immer noch ansehnliche Mengen der Substanz. Ja, als Verf. Haut, die bereits mehrere Male mit Kalkwasser behandelt war, zur Entfernung desselben mit destillirtem Wasser übergoss und unbeachtet verschiedene Wochen damit stehen gelassen hatte, fand er dieselbe nicht nur sehr gut conservirt, sondern in dem sehr verdünnten Kalkwasser eine eben so reichliche Menge der Substanz gelöst, wie beim ersten Digeriren damit. Es ist deshalb durchaus überflüssig und kann auch nicht den geringsten Werth beanspruchen, wenn man einen Schluss auf die Menge der Substanz in der Haut machen will. Vielleicht ist der Einwurf an dieser Stelle nicht ungerechtfertigt und bedarf der Erwägung, ob sich die Substanz nicht vielleicht durch die lange Einwirkung des Kalkwassers von Neuem gebildet hat und ein Umsetzprodukt des Bindegewebes, des Hauptbestandtheiles der Haut ist? Die Zusammensetzung wird in der Folge zeigen, dass beide in sehr naher Beziehung zu einander stehen.

Da Verf. gefunden hatte, dass Kochsalzlösung von mittlerer Concentration (ungefähr 10 Proc. Gehalt) vorliegende Substanz sehr leicht löste, so entstand die Frage, ob sie sich nicht direct aus der Haut auf diese Weise gewinnen lasse? Der Versuch gelang vollständig. Zerkleinerte Haut, mit Kochsalzlösung von angegebener Concentration digerirt, giebt nach einigen Tagen schon eine nicht unbeträchtliche Menge des Stoffes ab, die Lösung trübt sich etwas und die Substanz scheint zum Theil in gelöster, zum Theil in gequollener Form vorhanden zu sein. Die Ausbeute ist ebenso ergiebig wie bei Behandlung mit Kalkwasser. Schon bei Zusatz von Essig- oder Salzsäure zur abgepressten und filtrirten Flüssigkeit wird dieselbe schleimiger und scheidet Flocken aus. Weiterer Zusatz von Kochsalz bis beinahe zur Sättigung bewirkt vollständige Ausscheidung. Nach einmaligem Sammeln und Auswaschen auf früher angegebene Weise löst man nochmals in Kochsalzlösung, schüttelt mit Kohle, säuert das klare Filtrat wieder an und verfährt auf dieselbe Weise. [1]) Die Ausscheidung erfolgt auch, wenn man die

---

1) Zur Entfernung der letzten Antheile von Kochsalz kann man sich auch des Dialysators bedienen; man bringt die mit Kochsalzlösung verunreinigte Substanz in denselben und in das äussere Gefäss destillirtes Wasser. Die Reindarstellung ist jedoch langwieriger und hat der Verf. nur obiges Verfahren benutzt.

lzhaltige Lösung in die acht- bis zehnfache Menge destillirtes Wasser
Der Niederschlag sammelt sich in zarten weissen Flocken, die Ab-
g ist aber schwieriger und hat Verf. dieses Verfahren nicht weiter ver-
Die Ausscheidung in der gesättigten Kochsalzlösung geschieht am
Theile der Flüssigkeit und bei der specifischen Schwere der Lösung
er Leichtigkeit des Niederschlages in sehr kurzer Zeit. Ein Versuch,
vasser zum Extrahiren der Haut anzuwenden, lieferte scheinbar schlechte
ate, in Wirklichkeit aber ist dies nicht der Fall. Das Barytwasser war
ntrirter als Kalkwasser und beim Neutralisiren entstand nur eine ge-
Trübung und kein Niederschlag. Da dem Verf. zu der Zeit die Eigen-
der Substanz, sich in Salzlösungen der Alkalien und auch alkalischen
aufzulösen, noch nicht bekannt war, so goss er die Flüssigkeit weg;
te sie aber nur mit der doppelten Menge Wasser zu verdünnen brauchen,
ichliche Ausbeute zu erhalten. Spätere Versuche mit dem Barytwasser
eugten den Verf., dass es sich eben so gut zum Extrahiren eignet, wie
vasser; er behielt aber letzteres bei, weil die beschränkte Lösungsfähig-
es Kalkhydrates in Wasser es eben so schätzenswerth macht, indem es
h die Bindegewebsfaser nicht angreift und auch beim Neutralisiren ohne
innung die ganze Menge der Substanz liefert. Barytwasser, sehr ver-
, wirkt gleich, bei stärkerer Concentration eignet es sich weniger, da es
aut mehr angreift. Verdünnte Kalilauge wirkt auch auf die übrigen
bestandtheile ein und eignet sich nicht zum Ausziehen der Substanz,
rn liefert ein unreines Produkt. Es handelte sich jetzt darum, zu con-
en, ob die Substanz ein bereits bekannter Körper sei. Verf. prüfte zu-
t auf Eiweisskörper im Allgemeinen und benutzte dazu die gereinigte
anz in Kochsalzlösung gelöst. Diese ziemlich verdünnte Lösung lässt
nit Essigsäure stark ansäuern, ohne dass ein Niederschlag weder in der
noch beim Kochen entsteht. Zusatz von concentrirter Glaubersalz-
g bewirkt keine Ausfällung. Das Verhalten ist also verschieden von
der gewöhnlichen Albuminstoffe. Zur Darstellung des Myosins aus
eln benutzt man ein ähnliches Verfahren; nach allen Angaben coagulirt
lbe jedoch beim Erhitzen der Salzlösung, die Lösung dieser Substanz
t auch nach längerem Kochen vollständig klar. Eben so wenig konnte
Verf. Uebereinstimmung mit den Reactionen der übrigen Albuminstoffe
n. Die entweder durch Kochsalz oder Kalkwasser gewonnene Substanz
lt sich in allen Fällen vollkommen gleich. Beide Niederschläge bilden
dem Ablösen vom Filter grauweisse membranartige Blättchen, welche
Liegen im feuchten Zustande an der Luft sich etwas dunkler färben.
Wasser geschüttelt quellen die Blättchen stark auf; eine wirkliche Lösung
gt nicht, man erhält eine ähnliche Masse wie Stärkekleister, nur etwas
von Farbe. Verdünnt man die gequollene Masse mit viel Wasser und
telt stark, so erhält man eine weisse opalisirende Flüssigkeit, aus welcher
nach einiger Zeit die Substanz in zarten weissen Flocken zu Boden setzt.
berstehende Flüssigkeit enthält nichts gelöst. Ein geringer Zusatz von
salz erhöht die Quellungsfähigkeit beträchtlich, grösserer Zusatz bewirkt
ng; bei Sättigung mit Kochsalz erfolgt wieder flockige Ausscheidung.

Die Substanz ist also nur löslich in Kochsalzlösung von mittlerer Concentration, unlöslich sowohl in sehr verdünnter wie gesättigter Lösung. Zusatz von Weingeist zur gelösten oder in Wasser gequollenen Substanz bewirkt flockige Ausscheidung; die Flocken verhalten sich nach Entfernung des Weingeistes vollständig wie vorher. Aether bewirkt ebenfalls Ausscheidung; er scheint insofern weiter einzuwirken, als die Quellung der vom Aether befreiten Substanz, welche längere Zeit damit in Berührung war, beträchtlich langsamer vor sich geht. Erhitzen beeinträchtigt die Quellung und hebt sie ouf. Die Substanz scheidet sich nach dem Kochen bei Zusatz von Kochsalz ader anderen Körpern viel weniger voluminös, sondern in feinen Flocken aus. Ausser Kochsalz haben die meisten Lösungen von Salzen der Alkalien und alkalischen Erden die Fähigkeit, die Substanz aufzulösen. Geringe Antheile von Salzen der Alkalien und alkalischen Erden erhöhen die Lösungsfähigkeit in Säuren. Hat man die Substanz in concentrirterem Barytwasser gelöst, neutralisirt mit Essigsäure und setzt Ueberschuss derselben zu, so bleibt die Flüssigkeit klar; die Lösung ist aber dann auf Rechnung des gebildeten Barytsalzes zu setzen, denn die reine Substanz, mit Essigsäure behandelt, löst sich nicht, sondern quillt nur auf und wird in der Flüssigkeit feiner vertheilt. Ebenso verhalten sich andere alkalische Lösungen, Kalkwasser und Kalilauge, wenn sie in nicht zu geringer Menge vorhanden sind. In der wirklichen Lösung bewirkt Ferrocyankalium keinen Niederschlag, in der aufgequollenen Flüssigkeit jedoch, die man bei gehöriger Verdünnung und oberflächlicher Beobachtung wohl auch für Lösung halten kann, findet eine Fällung statt. Dies ist aber nur eine mechanische Wirkung, welche auch andere Salzlösungen ausüben, wie Verf. sich durch wiederholte Versuche überzeugt hat. Durch Salzsäure, in grösserer Menge zugesetzt, erhält man eine wirkliche Lösung, und diese bleibt auf Zusatz von Ferrocyankalium klar. Verdünnte Salzsäure löst nur einen Theil der Substanz, das nicht Gelöste setzt sich nach längerem Stehen flockig ab und die übrige Flüssigkeit klärt sich. Die Substanz löst sich leicht in Lösungen der reinen Alkalien und alkalischen Erden. Unzureichender Zusatz zon Kali, so dass ein Theil ungelöst bleibt, lässt das Filtrat neutral reagiren.

Die alkalische Lösung wird beim Neutralisiren gefällt, der entstandene Niederschlag ist leichter löslich in Mineralsäuren. War der Alkaligehalt gering, so entsteht keine vollständige Lösung in Essigsäure; enthielt die Lösung jedoch mehr, so bleibt der Stoff auch bei überschüssig zugesetzter Essigsäure gelöst und die Lösung verhält sich nicht verschieden von derjenigen in Salzsäure. Die angesäuerte Lösung wird nicht gefällt von Ferro- und Ferridcyankalium. Die neutrale oder schwach alkalische Lösung wird eben so wenig gefällt durch: Eisenchlorid, schwefelsaures Kupferoxyd, neutrales essigsaures Bleioxyd, Quecksilberchlorid. Dagegen findet Ausscheidung statt durch: basisch-essigsaures Bleioxyd, Ueberschuss an Gerbsäure (geringe Mengen lassen die Lösung klar), basich-schwefelsaures Eisenoxyd. Beim Kochen bleibt sowohl die neutrale, wie die angesäuerte Lösung unverändert. In saurer Lösung findet Ausscheidung statt durch Zusatz grösserer Mengen *neutraler* Salze der Alkalien und alkalischen Erden. Millon's Reagens

erzeugt rosenrothe Färbung. Die stark alkalische Lösung zum Sieden erhitzt und Zusatz einiger Tropfen Kupfervitriollösung bewirkt violette Färbung. Erhitzen der Lösung mit concentrirter Salpetersäure bewirkt Gelbfärbung, hierauf Zusatz von Kali oder Ammoniak eine Bräunung. Den Farbenwechsel, welchen die meisten Albuminstoffe beim Erhitzen mit Salzsäure geben, konnte Verf. nicht constatiren. Beim Erhitzen der Substanz auf dem Platinbleche bläht sie sich anfangs auf, verbrennt dann mit dem bekannten Geruch stickstoffhaltiger Substanzen und hinterlässt eine geringe Menge Asche. Eine Quantität mit reinem Kali geschmolzen und die Schmelze nach dem Lösen in Wasser mit verdünnter Säure versetzt, bräunte Bleipapier nicht, die Substanz erwies sich also als schwefelfrei. Für die Elementaranalyse wurde die Substanz mit Alkohol und Aether ausgekocht und bei + 120° C. getrocknet. Sie lässt sich schwer und nur sehr unvollkommen zerreiben, und Verf. begnügte sich, sie vor dem Trocknen in möglichst kleine Stücke zu zerschneiden. Die Verbrennung geschah im Schiffchen, im beiderseits offenen Rohr bei vorgelegtem Kupferoxyd und metallischem Kupfer, und constantem Durchleiten von Sauerstoff. Die Stickstoffbestimmungen wurden nach der Methode von Will und Varrentrapp ausgeführt, das gebildete Ammoniak in titrirte Schwefelsäure geleitet und der Rest mit Barytwasser zurücktitrirt. Aus den Resultaten der Analysen berechnet sich die Zusammensetzung der aschenfreien Substanz wie folgt:

	1.	2.	3.	4.	Mittel:
C	46,00 Proc.	45,95	45,80	—	45,91
H	6,39 „	6,74	6,74	6,42	6,57
N	17,65 „	17,72	18,10	—	17,82
O	—	—	—	—	29,60
					100,00

Es hat zwar wenig Werth, für Substanzen, welche keine bestimmten Verbindungen eingehen, aus denen man das Aequivalentgewicht berechnen kann, eine chemische Formel aufzustellen, doch giebt Verf. den einfachsten Ausdruck der procentischen Zusammensetzung wieder. Es werden dadurch die Beziehungen der Substanz zu dem reinen Bindegewebe aufgeklärt und die nahe Verwandtschaft in das rechte Licht gestellt. Die procentische Zusammensetzung führt zu der Formel $C_{30}H_{50}N_{10}O_{15}$. Obgleich sich schon aus den Eigenschaften Verschiedenheiten zwischen vorliegender Substanz und dem Mucin ergeben, so kann doch die von letzterem ganz verschiedene Zusammensetzung keinen Zweifel mehr übrig lassen, dass beide Körper verschieden sind.

Verf. bezeichnet in der Folge mit Rücksicht auf sein Vorkommen den dargestellten Körper mit dem Namen Coriin. Auch der etwaige Einwurf, dass es kein reiner Körper, sondern ein mit Eiweisskörpern verunreinigtes Mucin sei, wird durch die Zusammensetzung ausser den bestimmt ausgeprägten Eigenschaften widerlegt. Das Coriin enthält ca. 6 Proc. C weniger als die eigentlichen Eiweisskörper und dabei 1,5 Proc. N mehr, während Mucin nach Scherer 52,2 Proc. C und 12,6 Proc. N, und nach Eichwald nur 48,9 C und 8,5 N hat. Ein Gemisch müsste also jedenfalls über 49 Proc.

[redacted]

C und nur zwischen 8 und 16 Proc. N haben. Es lag nicht in des Verf.'s Absicht, die Zersetzungsprodukte des Coriins weiter zu untersuchen, er wollte vielmehr nur die Bedeutung des Körpers für die Zwecke der Gerberei und die Veränderung bei Einwirkung einiger wichtigen in diesem Industriezweige zur Verwendung kommenden Materialien studiren. Indem er daher die Weiterverfolgung der Untersuchung in ersterer Richtung späterer Forschung überlässt, geht er in Kürze auf das Verhalten des Coriins gegen die Verbindungen, welche als Gerbmittel dienen, ein.

Hierher gehören Alaun und überhaupt Thonerdesalze und Kochsalz in der Weissgerberei, und Eichengerbsäure in der Rothgerberei. Ausserdem zog er noch hinzu Eisenverbindungen, deren sich einige vorzüglich zur Gerbung eignen. Das Verhalten gegen die Fette und deren Oxydationsprodukte, welche in der Sämischgerberei zur Verwendung kommen, hat Verf. nicht mit in die Untersuchung gezogen. Es ist mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, dass sich das Coriin in der Haut nach der Enthaarung im Zustande unvollständiger Lösung befindet. Bei der Enthaarung kommen Kalkmilch, in selteneren Fällen Kochsalz, bei stärkeren Häuten sich bildendes Ammoniak zur Verwendung, welche alle lösend auf Coriin einwirken, es auch zum Theil aus der Haut entführen. Verf. hat desshalb mit Rücksicht darauf eine concentrirtere Lösung von Coriin in Alkali verwandt. Kalkwasser eignet sich weniger, da sich bei Zusatz von Alaun schwerlöslicher Gyps, bei Zusatz von Gerbsäure gerbsaurer Kalk bildet, welche das Resultat beeinträchtigen können. Zum Ansäuren dieser Lösung wurde organische Säure (Essigsäure) verwendet,

[redacted]

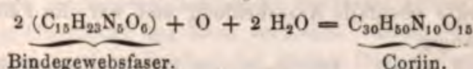
Verwendet man Kochsalz als Lösungsmittel, so entsteht sowohl bei Zusatz von Alaun wie einer Säure derselbe Niederschlag. In der alkalischen Lösung bringt Kochsalz, auch in grosser Menge zugesetzt, keinen Niederschlag hervor. Ausser Chlornatrium haben auch die meisten Salze der Alkalien und alkalischen Erden dieselbe Eigenschaft, sie vermögen Coriin selbst zu lösen und bei Zusatz von Säure findet Auscheidung statt, oder ihre concentrirten Lösungen zu sauren Coriinlösungen gesetzt, bewirken Ausscheidung des Coriins. Eisenchlorid fällt Coriin nicht, eine geringe Ausscheidung findet nur statt, wenn man stark alkalische Lösung anwendet; dagegen bewirkt basischschwefelsaures Eisenoxyd vollständige Fällung. Eichengerbsäure bewirkt in der sauren Coriinlösung Ausscheidung desselben; die Ausscheidung erfolgt um so langsamer, je saurer die Flüssigkeit ist. Schütteln beschleunigt die Ausscheidung. In alkalischer Coriinlösung erfolgt die Ausscheidung erst dann, wenn der Zusatz von Gerbsäure so gross ist, dass deren Eigenschaften als Säure in den Vordergrund treten und den Charakter der alkalischen Lösung verändern, die Ausscheidung ist dann vollständig. Gallusgerbsäure verhält sich analog.

2. *Die reine Bindegewebsfaser.* Bei Behandlung von Hautstücken mit sehr verdünnter Essigsäure ($^1/_2$ Proc. enthaltend), fand der Verf., dass nach mehrtägiger Einwirkung sich aus der filtrirten Lösung durch Kochsalz- und Gerbsäurelösung, ebenso beim Neutralisiren der Flüssigkeit ein dem Coriin ähnlicher faserig-flockiger Niederschlag in reichlicher Menge ausschied. Da Coriin, wenn nicht gleichzeitig Salze vorhanden sind, sich in dieser verdünnten Säure nicht auflöst, so hielt es Verf. für gerathen; den Niederschlag etwas näher zu untersuchen. Es fand sich auch bald eine Verschiedenheit, obgleich die Fällung sich von der in Coriinlösungen entstehenden nicht unterschied; der Niederschlag war unlöslich in reinem Kalkwasser. Die Wirkung von Essigsäure auf Haut ist schon längst bekannt; nach allen Angaben wird die Struktur der Bindegewebsfaser dadurch verwischt, erscheint jedoch beim Neutralisiren der Säure wieder, und der Zusammenhang der einzelnen Fasern, sowie die ganze Anordnung scheint nicht verändert. Man benutzt dieses Verhalten schon länger, um die übrigen Bestandtheile der thierischen Haut, welche durch verdünnte Säure nicht gleichzeitig verändert werden, mikroskopisch näher untersuchen zu können. Anfangs erscheint die Haut bei Behandlung mit dieser Säure nur geschwellt, sie wird durchscheinend und bekommt nach kurzer Zeit auf ihrer Innenseite ein schlüpfriges Anfühlen; wendet man concentrirtere Essigsäure an, und setzt die Behandlung etwas länger fort, so nimmt die Haut beträchtlich an Dicke zu, und die einzelnen Schichten können um so deutlicher unterschieden werden. Die umgebende Flüssigkeit erhält nach und nach eine schleimige Consistenz. Nimmt man ein solches Hautstück heraus, so erscheint die ganze Masse gleichmässig glasartig durchsichtig, nur der Theil welcher den sogenannten Narben bildet, hat sein früheres Ansehen beibehalten. Die entstandene Flüssigkeit mit dem mehrfachen Volumen Wasser verdünnt, lässt sich filtriren, wenn auch langsam, da ein Theil nicht wirklich gelöst, sondern nur aufgequollen ist, welcher die Poren des Filters leicht verstopft. Das Filtrat ist klar; beim Neutralisiren

erhält man eine reichliche Menge eines flockigen Niederschlages. Es erschien Verf. mehr als wahrscheinlich, dass ein Theil des Bindegewebes in wirklich gelöstem Zustande vorhanden sei, und gedachte Verf. diesen Weg zur Darstellung der reinen Faser zu benutzen. Die Wirkung kommt nicht der Essigsäure allein zu, sondern andere Säuren zeigen sich auch.

Um etwa beigemengtes Coriin zu entfernen, neutralisirte Verf. die durch verdünnte Essigsäure erhaltene Lösung nach dem Filtriren mit Kalkwasser und setzte einen grösseren Ueberschuss desselben zu. Das Coriin löst sich darin leicht auf, während sich dieser Niederschlag nicht verändert. Nach eintägigem Stehen mit Kalkwasser, unter öfterem Umschütteln, wurde abfiltrirt, anfangs mit Kalkwasser später mit reinem Wasser gewaschen, und nochmals in verdünnter Essigsäure gelöst. Das abfiltrirte Kalkwasser enthielt nur sehr wenig Coriin, die verdünnte Säure entzieht der Haut dieses also nicht. Das klare Filtrat wurde mit Kalilauge versetzt, bis die Lösung nur noch sehr schwach sauer reagirte und nach Zusatz von etwas reinem Kochsalz (um der Flüssigkeit ein grösseres spec. Gew. zu geben und den Niederschlag an der Oberfläche zu erhalten) einen halben Tag der Ruhe überlassen. Aller Niederschlag hat sich dann an der Oberfläche der Flüssigkeit gesammelt und stellt eine etwas zusammenhängende weiche schleimige Masse dar, die man leicht auf dem Filter sammeln kann. Er wird anfangs mit schwach saurem Wasser gewaschen bis zum Verschwinden der Kalkreaction, später mit reinem Wasser, dann mit Alkohol. Man erhält so immer weisser werdende etwas zusammenhängende Massen, welche durch Aufbewahren unter [redacted]

lösung befreiten Massen haben nicht das klebrige Anfühlen, welches feuchter Leim zeigt, sie werden beim Entwässern durch Alkohol und Aether weiss und undurchsichtig. In der essigsauren Lösung entsteht Ausscheidung durch Kochsalz und andere Neutralsalze der Alkalien und alkalischen Erden; ebenso entsteht Fällung durch Zusatz von gelbem und rothem Blutlaugensalz. Ein Theil der reinen, durch Auswaschen vollständig von Säure befreiten Substanz wurde mit Wasser zum Sieden erhitzt und eine zeitlang damit gekocht. Die Masse vertheilt sich gleichmässig in der Flüssigkeit, wird gelöst und die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer dicken durchsichtigen Gallerte. Die Substanz hat sich also in Leim umgewandelt und ist damit bewiesen, dass reine Bindegewebsfaser vorlag. Zusatz von reinem Aetzkali zur essigsauren Lösung bewirkt Ausscheidung beim Neutralpunkte; weiterer Zusatz löst den Niederschlag leicht wieder auf. Ueberschüssig zugesetztes Kalkwasser thut diess nicht. Beim Kochen der stark mit Kali versetzten Lösung und Zusatz von wenig Kupfervitriol entsteht violette Färbung. Millon's Reagens bewirkt Rothfärbung. Zusatz von Kali oder Ammoniak zur erhitzten, stark mit Salpetersäure versetzten Lösung bewirkt je nach Concentration Gelb- bis Braunfärbung der Flüssigkeit. Gerbsäure bewirkt Ausscheidung, desgleichen basisch-schwefelsaures Eisenoxyd. Beim Verbrennen hinterblieb eine geringe Menge Asche. Die schon mit Alkohol und Aether entwässerten Stücke wurden für die Analyse wiederholt mit wasserfreiem Aether ausgekocht und bei + 120° C. getrocknet; sie sind nur schwierig zu zerkleinern. Die Verbrennung wurde ganz in derselben Weise wie beim Coriin angegeben, ausgeführt. Die Stickstoffbestimmung ebenso. Aus der Analyse berechnet sich die Zusammensetzung der aschenfreien Substanz nach der Formel $C_{15}H_{23}N_5O_6$. Vergleicht man die für das Coriin gefundene Formel $C_{30}H_{50}N_{10}O_{15}$ mit derjenigen des Bindegewebes und verdoppelt die letztere, so zeigt sich die nahe Uebereinstimmung. Das Coriin unterscheidet sich von dem Bindegewebe nur durch den Mehrgehalt von O und 2 H_2O.



$$\underbrace{2\,(C_{15}H_{23}N_5O_6)}_{\text{Bindegewebsfaser.}} + O + 2\,H_2O = \underbrace{C_{30}H_{50}N_{10}O_{15}}_{\text{Coriin.}}$$

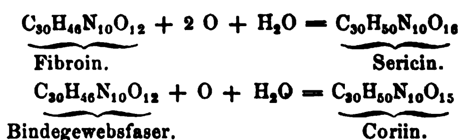
Es dürfte sich demnach eine Verdoppelung der Formel für das Bindegewebe empfehlen und erscheint das Coriin dann als ein durch gleichzeitige Aufnahme von 2 H_2O entstandenes Oxydationsprodukt des ersteren.

E. Cramer[1]) untersuchte die Bestandtheile der Seide und zeigte die Zusammensetzung des Seidenfaserstoffes (Fibroin) und des Seidenleimes (Sericin). Auf Grund seiner Analysen berechnete er für Fibroin die Formel $C_{15}H_{23}N_5O_6$ und für Sericin $C_{15}H_{25}N_5O_8$. Die Formel des Fibroins und die von dem Verf. für das Bindegewebe berechnete sind gleich. Die Zusammensetzung beider Faserstoffe zeigt eine so genaue Uebereinstimmung, dass hier jedenfalls eine Isomerie vorliegt. Das Verhältniss des Sericins zum Fibroin ist ähnlich wie das des Coriins zur Bindegewebsfaser. Verdoppelt man die

1) Jahresbericht 1864 p. 523.

[redacted]

Cramer'schen Formeln und stellt sie mit denen des Coriins und der Bindegewebsfaser zusammen, so ergiebt sich die Analogie noch deutlicher:



$$\underbrace{C_{30}H_{46}N_{10}O_{12}}_{\text{Fibroin.}} + 2\,O + H_2O = \underbrace{C_{30}H_{50}N_{10}O_{16}}_{\text{Sericin.}}$$

$$\underbrace{C_{30}H_{46}N_{10}O_{12}}_{\text{Bindegewebsfaser.}} + O + H_2O = \underbrace{C_{30}H_{50}N_{10}O_{15}}_{\text{Coriin.}}$$

Es ergiebt sich für Coriin und Sericin nur ein Unterschied von einem Molecül Sauerstoff. Die Uebersicht zeigt jedenfalls, dass das Verhältniss jedes von je beiden Körpern ein ähnliches ist, und dass die beiderseitigen Uebergänge auf gleiche Weise geschehen. Ob das Coriin aus der Bindegewebsfaser entsteht, darüber spricht der Verf. keine Ansicht aus. Der Umstand jedoch, dass die Haut auch nach öfterem Ausziehen mit Kalkwasser oder anderen Lösungsmitteln immer noch davon abgiebt und ein Aufhören der Reaction nicht zu bemerken war, spricht dafür. Vielleicht ist es ein Zwischenproduct beim Uebergang der Bindegewebsfaser in Leucin und Tyrosin, den gewöhnlichen Ausgangsprodukten bei Umwandlung der eiweissartigen Körper. Cramer fand, dass die Lösung von Sericin gelatinirte und dass sie diese Eigenschaft durch Zusatz von Alkalien und Säuren verlor. Vielleicht ist diess ursprünglich mit dem Coriin ebenfalls der Fall und das Verschwinden dieses Verhaltens nur auf die vorhergehende Behandlung der Haut mit Kalkwasser zu schieben. Jedenfalls ist es sowohl physiologisch wie chemisch von Wichtigkeit, dass der Körper zweier so verschiedener Thier-

[redacted]

Tagen ein fauliger Geruch geltend; hindert man die Weiterentwickelung der Zersetzung nicht, so tritt bald eine schwach saure Reaction der Flüssigkeit ein, es bilden sich die durch die Gährungserscheinungen hervorgehenden Fettsäuren, welche eine schnelle Veränderung und Zerstörung herbeiführen. Nach 6—8 Tagen liessen sich Stücke dünner Haut schon mit Leichtigkeit durchstossen; die weitere Zersetzung geschieht gleichzeitig auf Kosten der Säure und Temperatur, und es treten Leim und dessen Zersetzungsprodukte auf. In der kalten Jahreszeit, bei einer Temperatur unter 8⁰ C., erhielt sich dieselbe Haut lange Zeit gut, ohne fauligen Geruch; bei längerer Einwirkung wurde, ohne dass saure Reaction eintrat, der feste Zusammenhang und die Struktur der Haut zerstört, und als Endprodukt dieser Zersetzung erhielt Verf. eine flockige gallertige Masse, welche keine Structur mehr aufwies, sondern eine gewisse Aehnlichkeit mit gelöstem und wieder ausgeschiedenem Bindegewebe hatte. Anhaltende Temperatur des Wassers von 30⁰ verwandelt die leimgebende Masse der Haut schon nach 6—8 Tagen vollständig in Leim und es bleiben nur die nicht leimgebenden Elemente übrig.

4. *Haut und Kalk, überhaupt alkalische Flüssigkeiten.* Die Anwendung des Kalkes zum Enthaaren ist eine schon längst bekannte. Das Enthaaren gründet sich darauf, dass durch das Eindringen der alkalischen Flüssigkeit die Hautschichten, namentlich die Schleimschichte, etwas aufgelockert werden und die Entfernung der Oberhautgebilde durch mechanische Hülfsmittel leicht gestatten; alkalische Flüssigkeiten (Kalkwasser) haben dabei den Vorzug, denn sie wirken weniger zerstörend auf das Bindegewebe, entfernen einen Theil des Schleimes und des Fettes, welches später bei der Gerbung hinderlich sein würde, indem es dem innigen Anhaften des Gerbstoffer auf die Faser hindernd entgegentreten würde. Die Wirkung des Kalkes ist somit eine mehrfache; er wirkt durch Auflockerung, theilweise Lösung des Coriins und gestattet so die leichte Entfernung der Haarwurzeln; er wirkt ferner, wie schon im Eingange erwähnt und von Rollet durch genaue Beobachtungen festgestellt ist, indem er die compacteren Bindegewebsfaserbündel theilweise auflöst und die Dichtigkeit sowohl, wie Oberfläche der Haut vermehrt. Diese Wirkung erstreckt sich nur auf Fasern mittlerer Stärke; bei starken Häuten wendet man, da die Entfernung des Kalkes auch schwieriger ist, das sogenannte Schwitzverfahren an, wobei sich Ammoniak bildet. Das Ammoniak wirkt zunächst auf die Oberfläche und energischer als Kalk, die Auflockerung geschieht durch dieselbe Einwirkung, weitere Zerstörung verhindert man durch rechtzeitige Entfernung und Auswaschen der Häute. Gleichzeitig bleiben den Häuten die schleimigen Theile erhalten. Verdünnte Kali- oder Natronlauge, welche man auch anzuwenden vorgeschlagen hat, äussern zum Zwecke der Enthaarung dieselbe Wirkung wie Kalkwasser; sie haben aber noch den Nachtheil, dass sie die Bindegewebsfaser selbst schädigen, indem sie die feineren Theile derselben schon bei sehr starker Verdünnung auflösen.

5. *Haut und Säuren.* Die Behandlung der Haut in sauren Flüssigkeiten hat zunächst den Zweck, den Häuten, welche durch Kalk enthaart worden sind, noch die durch Auswaschen nicht entfernten Kalktheile durch Auflösen zu entziehen. Die sauren Flüssigkeiten stellt man dar, indem man Weizen-

[redacted]

kleie oder auch alte gebrauchte Lohe der Gährung überlässt. Im erste Falle werden die Kleberbestandtheile des Mehles und die Stärke, im zweit die in der Lohe vorhandenen Proteinkörper und die Umsetzungsprodukte Gerbsäure selbst zersetzt. Die dabei auftretenden Säuren sind: Ameisensä Essigsäure, Milchsäure, Buttersäure. Man hat auch Mineralsäuren in gro Verdünnung empfohlen, dieselben wirken aber auf Kosten der Haltbarkeit späteren Fabrikates. Ausserdem haben die Säuren, die organischen in dünntem Zustande noch eine ähnliche und zwar etwas weitergehende Wirk auf die Bindegewebsfaser als Kalkwasser. Sie fasern die einzelnen Bü auf und bewirken auch eine Lösung der einzelnen feinen Fasertheile. D Wirkung kommt hauptsächlich in Betracht bei den dickeren Häuten, we durch Schwitzen enthaart worden sind und später zu Sohlleder dienen sol Diese dickeren Rindshäute enthalten die Bindegewebsfaserbündel in dick Zustande und die Einwirkung der Säure ist eine weit geringere als dünneren Häuten. Es tritt nur eine allmähliche Schwellung, hervorger durch Aufquellen des beim Enthaaren nicht entfernten Coriins ein, und Häute nehmen an Dicke zu. Am gelindesten in ihrer Wirkung ist die M säure; diese löst, auch bis 2procentiger Stärke angewandt, selbst bei I häuten nur äusserst geringe Mengen von Hautfaser auf. Energischer weit stärker lösend wirken Essigsäure und Buttersäure; $^1/_2$procentige E und noch mehr Buttersäure wirken schon stark lösend. Etwas mildern auch ganz aufheben kann man die Wirkung der Säuren durch unvollstän oder vollständiges Neutralisiren. Die Wirkung der Kleienbeize erstreckt nach des Verf. Beobachtungen sowohl auf das Bindegewebe, als auch au Coriin; beide werden, Bindegewebe nur in geringer Menge gelöst. Nachweis übersättigte Verf. mit Kalkwasser, wobei Coriin in Lösung b filtrirte das ausgeschiedene Bindegewebe ab, und löste nochmals in S fällte mit Kochsalz aus, und führte die Ausscheidung nach dem Auswa durch Kochen mit Wasser in Leim über. Säuregemische, welche reich Buttersäure waren (50 Proc. Buttersäure, je 25 Proc. Milch- und Essigs und $^1/_2$ Proc. Gehalt an Gesammtsäure hatten, lösten etwas mehr Bin webe und nur Spuren von Schleim. Wie die Praxis schon längst festge hat, kann man die Wirkung der Säure auch durch Zusatz geringer Me Gerbstoff abschwächen. Man benutzt dieses Verhalten bei der Fabrik der Sohlleder. Als Neutralisationsmittel in diesem Sinne, wirken ausser (säure auch Kochsalz und Alkohol. Es ist diess erklärlich, da die Wir der Säure und jener Stoffe auf Haut eine entgegengesetzte ist. Säuren w schwellend, die anderen Stoffe adstringirend. Geringer Zusatz von (säure, Kochsalz und Alkohol mässigt zunächst nur die Wirkung der S Bei parallelen Versuchen, die Verf. anstellte, fand durch $^1/_2$procentig sungen des oben erwähnten Säuregemisches stärkere Schwellung statt u wurde Bindegewebe gelöst. Geringer Zusatz von Gerbsäure und Koc auch Alkohol schwächte die Wirkung insoweit, dass die Schwellung schwi war und kein gelöstes Bindegewebe nachgewiesen werden konnte.] mehr davon zugesetzt, unterblieb jede Schwellung. Man kann also Wirkung der Säure durch Zusatz einer geeigneten Quantität ganz pa

siren; bei noch grösserem Zusatz treten die Wirkungen des Gerbstoffs in den Vordergrund und die Lösung verhält sich als ob sie gar keine Säure enthielte. Verf. hat concentrirte Kochsalzlösung sowohl wie starken Alkohol und Gerbsäurelösung mit Säuregemisch bis zu 10 Proc. versetzt und längere Zeit mit Haut in Berührung gelassen, ohne die geringste Einwirkung der Säure zu spüren; bei Gerbsäure muss man wenn nöthig für Ersatz des absorbirten Theiles sorgen. Bei Gerbsäure erschien die Haut dann rothgar und in den beiden anderen Fällen weissgar gegerbt. Diese Aufhebung der Wirkung erstreckt sich auch auf die stärkeren anorganischen Säuren.

Setzt man zu einem geschwellten Hautstück sehr allmählich und in kleinen Mengen Gerbsäurelösung und lässt bei den einzelnen Zusätzen der Lösung Zeit, sich mit der Flüssigkeit im Innern der Haut in's Gleichgewicht zu setzen, so wird die Schwellung nach und nach verringert; fährt man mit dem Zusatz fort bis zu dem Punkte wo sich Säure und Gerbstoff bezüglich ihrer Wirkung die Waage halten, und unterstützt die Mischung durch Schütteln, so erreicht man dasselbe, als wenn man die Säure in Wirklichkeit mit einer Basis abstumpfte; man kann bei beiden Neutralpunkten, sowohl bei Abstumpfung wie bei Aufhebung der Säurewirkung, beobachten, dass dann die einzelnen Bindegewebsfasern, welche ursprünglich vor der Einwirkung der Säure solide Bündel bildeten, mehr blossgelegt sind, der feste Zusammenhang der Bündel gelockert ist. Es leuchtet ein, dass auf diese Weise dem später zu absorbirenden Gerbstoffe mehr Oberfläche geboten wird, die einzelnen Zwischenräume des Hautinneren gleichmässiger werden und die Dichte des Ganzen zunimmt. Setzt man aber zu stark geschwellten Häuten, welche mit stärkerer Säure länger in Berührung waren, von welchen durch die Säure ein Theil Bindegewebe gelöst worden ist, sofort eine grössere Menge Gerbsäure, so tritt eine plötzliche Aufnahme von Gerbstoff ein, die Bindegewebsfasern, welche noch unter der Einwirkung der Säure waren, haben nicht Zeit sich in ihre frühere Lage allmählich zurückzuziehen, da sich auch das gelöste Bindegewebe sofort mit Gerbstoff verbindet und mit der Coriinverbindung zwischenlagert. Der frühere Zustand der Haut bleibt also, und die Sprödigkeit ist der grösseren Menge amorpher Verbindung zwischen den einzelnen Fasern und auch dem gequellten Zustande derselben, welcher bei der plötzlichen Gerbstoffaufnahme geblieben ist, zuzuschreiben.

Die Wirkung der Säure sowohl, wie auch die Wirkung des Kalkes auf das Bindegewebe ist im Grunde dieselbe, nur lässt sich in den Fällen, wo es sich darum handelt, der Haut möglichst wenig Stoffe zu entsiehen, der Kalk nicht anwenden, ebenso hat die Entfernung des Kalkes bei dickeren Häuten Schwierigkeiten und endlich wirkt der Kalk bei denselben Häuten nicht stark genug. Beide Stoffe bewirken eine Isolirung der Elemente des Bindegewebes und lockern die dazwischenliegende Substanz auf. Bei dem Oberleder, wo es sich darum handelt, später möglichste Geschmeidigkeit und Biegsamkeit zu erzielen, entfernt man das Coriin, dessen Verbindung mit Tannin immer eine gewisse Sprödigkeit besitzt, zum Theil, und vermeidet jene Einwirkung der Säure die weiter geht, als zur Entfernung des Kalkes nöthig ist. Sohlleder, bei dem es mehr auf staare Festigkeit ankommt, wird der Wirkung der Säure

[redacted]

länger ausgesetzt, die Wirkung aber immer durch Zusatz von geeig Mengen Gerbstoff geregelt, zu starke Einwirkung abgeschwächt. Verf merkt noch, dass auch bei Einwirkung der Säure auf Haut ein schw Ausziehen von Coriin durch Milchsäure stattfindet, aber in viel geringerem (als bei Einwirkung von Kalk. Die Wirkung der Milchsäure dürfte sich also auf Coriin, die Wirkung der übrigen Säuren auf Bindegewebe erstrecken u dem Maasse wie letzteres verändert wird, eine geringe Menge des ersteren ent werden. Müntz giebt in seiner Untersuchung als einzige Veränderun Haut in der sauren Brühe den Verlust der Mineralsubstanzen neben Aufn von Gerbstoff an. Diess ist allerdings eine nebenhergehende, aber der F mehr unerwünschte als bezweckte Folge der Einwirkung der verdünnten S indem dadurch auch die Festigkeit der Haut abgeschwächt wird. Glückli weise ist die Haut in den Stand gesetzt, diesen Verlust in den späteren dien der Gerbung durch Wiederaufnahme aus der Lohe zu ergänzen.

Die mit der Einwirkung der Säure Hand in Hand gehende Veränd der Haut, die sogenannte Schwellung, bewirkt ein Aufgehen und grö Ausdehnung, namentlich beträchtliche Zunahme der Dicke. Die Erklä dieser Erscheinung ergiebt sich daraus, dass Flüssigkeiten von alkalis namentlich aber saurer Reaction, sowohl das Bindegewebe wie Coriin fähigen, grössere Wassermengen in sich aufzunehmen. Die Bestandt der Haut theilen diese Eigenschaft mit anderen thierischen Membranen, eb mit Albumin, Fibrin und gummiartigen Substanzen. Nach Graham be diese Wasseraufnahme in der Bildung höherer gallertartiger Hydrate. der That wird der Höhepunkt der Wasseraufnahme erreicht, wenn unter Einfluss der Säure die Structur des Bindegewebes anscheinend geschwu ist und sich dasselbe in eine durchsichtige gallertige Masse verwandelt Entfernung der Säure durch Neutralisation vernichtet die Schwellung sch als Auswaschen mit Wasser, indem durch das gebildete Neutralsalz g die entgegengesetzte Wirkung, Wasserentziehung und Zusammenschrun hervorgebracht wird. Dieselbe Wirkung wird erzielt durch Zusatz sprechender Quantitäten von Kochsalz, Alkohol und Gerbsäure. Die osmotische Empfindlichkeit der Haut im geschwellten Zustande, das Zusatz geeigneter Mengen der eben erwähnten Körper bedingte Zusa schrumpfen, bewirken vor der vollständigen Mischung beider Lösunge fortwährende Aufnahme und Abgabe von Wasser, je nachdem die ein Hauttheilchen mehr unter dem Einfluss der Säure oder der anderen l stehen. Diese Erscheinung ist jedenfalls für Aufnahme der Gerbmater namentlich der Gerbsäure, von Wichtigkeit; die einzelnen Hautthe befinden sich dadurch im Zustande beständiger Bewegung wodurch di gliederung der Hautfasser in ihre Formelelemente begünstigt, die Di der Flüssigkeit beschleunigt, somit das leichtere Eindringen der Ger ermöglicht wird.

6. *Haut und Gerbsubstanzen.* Zunächst berücksichtigte der Verf., d aussichtlich die Beobachtung erfolgreicher war und das Resultat bei d stimmt ausgeprägten und bekannten Eigenschaften der Materialien auf sic Grundlagen ruhte, das Wesen der Weisgerberei. Verf. vermuthete

die allgemeinen Schlüsse, welche sich daraus ergeben, auch einer Generalisirung fähig sein würden. Zur Verwendung kam in allen Fällen Kalbhaut von mittlerer Stärke, welche durch Kalk enthaart worden war. Dieselbe wurde zunächst gereinigt wie bei Darstellung des Coriins angegeben, und das noch darin enthaltene Wasser anfangs durch verdünnten, später concentrirteren Alkohol soweit verdrängt, bis die Haut das Aussehen weissgaren Leders hatte und nach dem Herausnehmen aus dem Alkohol in kurzer Zeit vollständig trocken erschien. Das Verfahren war dasselbe wie bei Verdrängen der letzten Verunreinigungen durch Wasser: die Haut wurde in möglichst hohem Cylinder im oberen Theile des Alkohols aufgehangen; es findet sofort ein lebhafter Austausch der wässerigen und alkoholischen Flüssigkeit statt, das Wasser wird aus der Haut verdrängt, zieht sich vermöge seiner Schwere nach unten und die Haut füllt sich mit dem Alkohol und schrumpft dabei etwas zusammen. Zweimalige Erneuerung des Alkohols genügt um die beabsichtigte Wirkung hervorzubringen. Man könnte dabei einwenden, die Haut werde durch Alkohol verändert und dadurch der spätere Versuch werthlos. Bei dem Bindegewebe findet, wie sich miskroskopisch genau nachweisen lässt, eine Veränderung nicht statt; das Coriin wird allerdings durch Alkohol ausgeschieden, jedoch wie Verf. bei demselben speciell erwähnt habe, nimmt es durch spätere Behandlung mit Wasser seine frühere Beschaffenheit vollständig wieder an, die Quellungsfähigkeit wird nicht beeinträchtigt und es verhält sich dem nicht mit Alkohol behandelten ganz analog. Beim Erhitzen des mit Alkohol entwässerten Coriins findet jedoch eine Schwächung der Quellung statt und wurde diess deshalb hier stets vermieden, indem die Bestimmung der Trockensubstanz in den einzelnen Versuchsreihen nicht an den Versuchsobjecten selbst, sondern an anderen später nicht weiter zur Verwendung kommenden Hautstücken vorgenommen wurde.

Die Untersuchung der Flüssigkeiten geschah in der Weise, dass der Gehalt der einzelnen Lösungen vor Berührung mit der Haut und nach Digestion mit derselben bestimmt und aus der Differenz die Aufnahme berechnet wurde. Die Haut wurde zunächst, um sie wieder in den feuchten Zustand überzuführen, mit Wasser aufgeweicht und davon circa das Doppelte der angewandten Hautmenge aus einer in $^1/_{10}$ Kub. Centim. getheilten Bürette zugelassen. Unter Berücksichtigung der in der Haut befindlichen und vorher bestimmten Feuchtigkeit wurde der Zusatz von Wasser so regulirt, dass in der Regel keine Bruchtheile von K. C. zur Berechnung kamen. Das in der Haut befindliche und zugesetzte Wasser wurde bei Untersuchung der Lösung nach der Einwirkung mit hinzugerechnet. Die Lösungen wurden der Gleichmässigkeit und Einfachheit halber stets abgemessen und die Gehaltsbestimmung in einem bestimmten Volumen vorgenommen. Die Bestimmung der Trockensubstanz der Haut geschah in der Weise, dass die durch Alkohol fast entwässerte Haut in mittelst der Bunsen'schen Saugpumpe erzeugtem constantem Luftstrome unter Erwärmung im Paraffinbade bis + 120° C. getrocknet wurde. Auf diese Weise und bei allmählich gesteigerter Temperatur wird die anhängende geringe Menge Feuchtigkeit gleichmässig, ohne jede verändernde Einwirkung auf die Haut selbst, entfernt. Für jede Versuchsreihe

[redacted]

wurde eine Bestimmung der Trockensubstanz ausgeführt; alle Haut wa
während unter gutem Verschluss in einem grossen Gefässe. Das Ab
der einzelnen zur Verwendung kommenden Mengen geschah in einem d
mit aufgeschliffener Glasplatte während des Wägens verschlossenen E
gläschen, um, da die trockene Haut als sehr hygroskopisch bekannt i
verhindern dass während des Wägens Feuchtigkeit angezogen wurde.

Es wurde zunächst studirt der einfachste Fall, Haut und Alau
Kochsalzzusatz. Der Alaun war durch mehrmaliges Umkrystallisir
reinigt, und wurde Kalialaun verwendet. Alle Versuche wurden in n
geriebenen Glasstöpseln verschlossenen Cylindern vorgenommen.

Das Ergebniss aller drei Versuche war folgendes:

Versuchsnummer	1	2	
Hautmenge in Grammen	6,202	6,062	1
Aufgesogenes Wasser u. Wasser in Haut in K. C.	7	12	
Menge der zugesetzten Alaunlösung in K. C.	30	30	
	Gramme		
Gehalt der Lösungen, vor Einwirkung, an SO_3 . . .	1,673	1,257	
Gehalt der Lösungen, vor Einwirkung, an Al_2O_3 . . .	0,538	0,399	
Gehalt der Lösungen, nach Einwirkung, an SO_3 . . .	1,492	1,0626	1,
Gehalt der Lösungen, nach Einwirkung, an Al_2O_3 . . .	0,4458	0,2982	0,
Absorbirte Menge SO_3 in Grammen	0,1810	0,1944	0,
Absorbirte Menge SO_3 in Procent. der Haut	2,920	3,052	3,
Absorbirte Menge Thonerde in Grammen	0,0922	0,1008	0,
Absorbirte Menge Thonerde in Procent. der Haut . .	1,486	1,666	1,
Verhältniss der absorbirten Al_2O_3 zur SO_3 .	100 : 195	100 : 193	100

Aus allen drei Versuchen ergiebt sich, dass der Alaun nicht als s
aufgenommen worden ist, sondern dass eine Zerlegung des Salzes stattgef
hat. Die Menge der absorbirten Thonerde und Schwefelsäure ist sehr
einstimmend. Das aufgenommene Salz ist basischer Natur. Bei der P
der übrig bleibenden Lösung wurde in allen drei Fällen geringe Reacti
Kalk constatirt. Die Haut enthielt also noch etwas Kalk vom Kalkäsch
und hatte sich derselbe jedenfalls mit Alaun in der Weise umgesetzt
ein der Kalkmenge äquivalenter Theil Thonerdehydrat auf die Haut
geschlagen worden war, während sich schwefelsaurer Kalk gebildet hat
letztere hatte sich, soweit seine Lösungsfähigkeit ging, gelöst und wu
Schwefelsäure desselben als nicht fixirt in Betracht gezogen. Es i
diesen Resultaten anzunehmen, dass eine Aufnahme des schwefelsauren
nicht mit stattfindet. Ist diese Annahme begründet, so muss, we
Alaunlösung mit Hautmengen digerirt, und die Haut öfters erneuert, e
nahme und zuletzt vollständiges Verschwinden der Thonerdereacti
treten, während immer noch Schwefelsäure und Alkalien nachzuweisen

Es wurde zu diesem Zwecke eine grössere Menge Alaunlösung
gegebener Concentration mit Hautstücken digerirt, dieselben öfter e

durch frische ersetzt. Dem Alaun sollte auf diese Weise sämmtliches ıerdesalz entzogen werden. Nach 4—5 maligem Erneuern der Haut fand auch diese Erwartung bestätigt, die Reaction auf Thonerde hatte circa aufgehört, Schwefelsäure war noch reichlich vorhanden, ebenso wurde n Alkali, Kalk constatirt. Zur Bestätigung, ob sich die Mengen Kalk Kali mit der Schwefelsäure ausgleichen, wurde diese Lösung quantitativ SO_3, CaO und K_2O untersucht. Eine geringe Menge Thonerde, welche ı vorhanden war, wurde mit in Betracht gezogen. Die Schwefelsäure-ge stimmte mit der Menge der Basen, und es war keine in freiem Zustande anden. Diess bestätigt die Vermuthung noch mehr, dass in reiner, voll-dig kalkfreier Haut Alaun in der Weise zersetzt wird, dass die Haut refelsaure Thonerde fixirt, das schwefelsaure Alkali aber keinen Theil an Gerbung hat. In weiterer Verfolgung wurde desshalb alle Haut, um den vorher zu entfernen, mit verdünnter Säure digerirt. Bei den vorher-ınden Versuchen, welche Säure und in welcher Stärke man sie ohne die t selbst zu schädigen, anwenden könne, ergab sich, dass sich Salzsäure 1/8 Procent Gehalt an rauchender reiner Säure am besten dazu eigne. gsäure, welche ebenfalls versucht wurde, ergab bei 1/2 Procent Gehalt an rat stärkere Schwellung, schien überhaupt die Haut mehr anzugreifen, rend Säure von geringerem Gehalt wieder in Bezug auf Lösungsfähigkeit zu wünschen übrig liess und zu lange Berührung mit Haut erforderte. wurde desshalb im weiteren Verlaufe der Untersuchung die Haut erst mit säure von angegebener Concentration eine Nacht hindurch behandelt. ıe Zeit war anscheinend genügend und es schien aller Kalk aufgenommen ein. Die freie Säure wurde durch längere Behandlung mit destillirtem sser wieder entfernt, und die Haut darauf wie früher mit Alkohol möglichst rässert. Die durch die Säure entstandene geringe Schwellung verlor sich eintägiger Behandlung mit destillirtem Wasser wieder, wenn nöthig wurden r grösseren Menge Wasser einige Tropfen Ammoniak zugesetzt. Drei beversuche, welche mit dieser Haut, unter Anwendung von Alaunlösung licher Concentration wie früher, vorgenommen wurden, gaben nachstehende ıltate:

Versuchsnummer			1	2	3
tmengen in Grammen			5,557	5,172	5,658
gesogenes und Wasser in Haut in K. C.			15,0	15,0	15,5
alt der ungen in ımmen	vor Einwirkung	an SO_3	1,2709	—	—
		an Al_2O_3	0,4093	—	—
	nach Einwirkung	an SO_3	1,1011	1,1161	1,1033
		an Al_2O_3	0,3227	0,3263	0,3237
orbirte Menge chwefelsäure	in Grammen		0,1698	0,1548	0,1673
	in Procenten		3,056	2,993	2,947
orbirte Thonerde	in Grammen		0,0866	0,0830	0,0856
	in Procenten		1,559	1,604	1,513
hältniss der absorbirten Al_2O_3 zur SO_3			100 : 196	100 : 187	100 : 195

[redacted]

Ein Vergleich dieser Tabelle mit der vorhergehenden ergiebt, dass die aufgenommenen Mengen SO_3 und Al_2O_3 circa dieselben sind, dass ferner das Verhältniss zwischen der absorbirten Thonerde und Schwefelsäure, trotz der Entfernung des Kalkes durch Säure, dasselbe geblieben ist. Daraus ist zu schliessen, dass dieses Verhältniss nicht allein von der Gegenwart des Kalkes bedingt wird, dass vielmehr möglicherweise im Inneren der Haut und in der äusseren Flüssigkeit Verschiedenheiten in der Mischung obwalten. Die erste Tabelle zeigt, dass eine gewisse Menge Alaun durch Kalk zersetzt wurde, dass sich die dadurch ausgeschiedene Menge Thonerdehydrat mit einer anderen Menge schwefelsaurer Thonerde auf die Hautfaser niederschlägt und also bei Gegenwart von Kalk die fixirte Substanz eine basische Verbindung ist. Es ist nicht anzunehmen, dass man die Haut durch Behandlung mit der verdünnten Säure vollständig von Kalk befreien könne, eine geringe Menge wird immer zurückbleiben, der dadurch ausgeübte Einfluss ist aber jedenfalls weniger schädlich, als zu lange Behandlung mit Säure. Es wird desshalb bei Behandlung der Haut wie angegeben auch immer eine Substanz auf die Haut niedergeschlagen werden, die nicht vollkommen soviel Schwefelsäure auf Thonerde enthält, als die schwefelsaure Thonerde verlangt.

Um den wahren Werth der fixirten Thonerde und Schwefelsäure näher bestimmen zu können und um zu beweisen, ob sich die Vermuthung, das Mischungsverhältniss der Lösungen innerhalb und ausserhalb der Haut sei nicht vollständig gleich, bestätigt, wurden drei Versuche mit erheblich grösseren Hautmengen angestellt und das Verfahren noch dahin modificirt, dass die [redacted]

Man wird aber nach dem Abgiessen der äusseren Flüssigkeit beim Auspressen immer einen Theil derselben mit zur inneren rechnen, da die Haut auch nach dem starken Auspressen immer noch circa das doppelte Gewicht Flüssigkeit behält. Die Zusammensetzung der Flüssigkeit im innersten Hauttheile wird also immer noch eine etwas andere und nicht unmittelbar durch die Analyse zu constatiren sein. Man kann annehmen, dass nach der Zerlegung des Theiles der Lösung, welcher seine schwefelsaure Thonerde an die Haut abgiebt, das freigewordene schwefelsaure Alkali, da es im Inneren der Haut keine weitere Verwendung findet, das Bestreben hat, wieder in die äussere Flüssigkeit zu diffundiren und wird dann also etwas weniger SO_3 als auf die Haut niedergeschlagen finden, als in Wirklichkeit niedergeschlagen ist. Der Umstand dass bei Untersuchung der äusseren und inneren Lösung unter sonst gleichen Verhältnissen eine schwefelsäurereichere, der Zusammensetzung der schwefelsauren Thonerde sehr nahe stehende Verbindung auf die Haut fixirt gefunden wird, während bei der Analyse der nur äusseren Flüssigkeit, die fixirte Substanz ärmer an SO_3 ist, spricht sehr zu Gunsten dieser Annahme. Weitere Bestätigung erhält dieselbe durch Vergleichung mit den von Graham ermittelten Thatsachen bei der Diffusion von Salzlösungen. Derselbe fand, dass sich Alaun bei der Diffusion zum Theil in schwefelsaure Thonerde und schwefelsaures Kali zerlegt; er fand ferner, dass die schwefelsaure Thonerde vom zerlegten Alaunantheile sehr wenig oder gar kein weiteres Diffusionsbestreben hat, während das schwefelsaure Kali mit unzersetztem Alaun diffundirt. Daraus und aus den vorstehenden Versuchen ergiebt sich ungezwungen folgende Erklärung bei der Gerbung mit Alaun: beim Eindringen der Alaunlösung in das Innere der Haut wird ein Theil der Alaunlösung in schwefelsaure Thonerde und schwefelsaures Kali zersetzt; die schwefelsaure Thonerde bleibt im Inneren der Haut und wird von der Faser fixirt, das schwefelsaure Kali diffundirt allmählich und nach längerer Zeit wieder in die äussere Flüssigkeitsschicht. Nachträglich ist zur Vervollständigung noch hinzuzufügen, dass das erhaltene Produkt bei der Gerbung mit reinem Alaun in allen Fällen sich als Leder von sehr geringer Qualität herausstellt. Es zeigte sich nach dem Trocknen wenig verschieden von roher getrockneter Haut, war wenig aufgegangen und hornartig steif. Verfasser verweist nur auf das Verhalten des Coriins und ergiebt sich dann die nachstehende Erklärung dieser Thatsache von selbst: bei Behandlung von Haut mit Alaunlösung findet keine Fällung des Coriins statt; beim Trocknen trocknet dieser Körper, welcher im gelösten Zustande verbleibt, in derselben Weise ein, wie beim Trocknen der Haut ohne Behandlung mit Alaun und bildet eine steife hornartige Substanz, die in der ganzen Haut vertheilt ist und welcher das Leder das harte, spröde und brüchige Verhalten verdankt. Alaun wirkt im Sinne einer verdünnten Säure; dass eine Schwellung der Haut nicht stattfindet, ist der vorwiegenden adstringirenden Wirkung desselben zuzuschreiben.

7. *Haut und Chlornatrium.* Bevor der Verfasser die Wirkung und den Einfluss des Kochsalzes bei der Alaungerberei aufzuklären versuchte, nahm er zunächst den einfachsten Fall und behandelte Haut mit Kochsalz für sich. Er stellte zunächst mehrere qualitative Versuche an, und verwandte drei ver-

[redacted]

schiedene Concentrationsgrade der Kochsalzlösung: 1) gesättigte Lösung, 2) 10 procentige und 3) 5 procentige. Diese Lösungen verwandte er in drei verschiedenen Zuständen; a) mit etwas Alkali versetzt, b) unverändert, c) mit organischer Säure bis zur stark sauren Reaction versetzt ($^1/_2$ Procent Gehalt an Essigsäurehydrat in gesammter Lösung). Nicht zu geringe Quantitäten dieser Lösungen wurden mit Haut digerirt mit folgendem Resultate nach achttägiger Behandlung. a) Alkalische Kochsalzlösung: Die 5 und 10 procentige Lösung enthielt Coriin gelöst, dieses konnte durch Ansäuern ausgefällt werden, die gesättigte Lösung nicht. Die Haut war in allen Fällen durchscheinend, nicht weiss, in gesättigter Lösung nur in sehr geringem Grade. b. Neutrale Kochsalzlösung: Die beiden verdünnteren Lösungen gaben beim Ansäuern eine reichliche Menge von Coriin, die gesättigte Lösung enthielt Nichts aufgelöst. In der gesättigten Lösung zeigte die Haut ziemliche Gare, in der mittleren und in der verdünnteren entsprechend weniger. Ganz verdünnte Lösung (1—2 Procent Na Cl) enthielt ebenfalls kein Coriin gelöst. Die Haut war milchig-weiss, gar nicht durchscheinend. c) Saure Kochsalzlösung: Gesättigte und 10 procentige Kochsalzlösung enthielten keine Spur, die verdünntere Lösung eine sehr geringe Menge Coriin gelöst. Die Haut zeigte in allen Fällen starke Gare und unterschied sich nicht von weissgarem Leder; jede schwellende Einwirkung der Säure war unterblieben, nur die mit der verdünntesten Lösung behandelte Haut konnte solche in geringem Grade aufweisen. Dieses Verhalten ist vollständig in Einklang zu bringen mit dem beim Coriin Gesagten. Daselbst findet sich angegeben, dass in alkalischen Lösungen Coriin durch Na Cl nicht gefällt wird; ist dasselbe in Kochsalz gelöst, so wird es ausgeschieden durch Sättigung der Lösung mit Na Cl und auch durch grosse Verdünnung mit Wasser, ebenso durch Zusatz von Säuren in concentrirterer Kochsalzlösung. Beim Verdünnen einer kochsalzhaltigen Lösung von Coriin, in welcher durch mässigen Säurezusatz das Coriin gefällt wurde, geht dasselbe wenn die Verdünnung nicht stark ist, wieder in Lösung; Zusatz von Kochsalz scheidet es natürlich wieder aus; die Ausscheidung erfolgt um so schneller, je saurer die Reaction ist. Mit dem Unlöslichwerden des Coriins geht die Gare der Haut Hand in Hand; eine vollständig gare Haut enthält alles Coriin im gefällten Zustande. In diesem Zustande verliert es seine hornartige Beschaffenheit nach dem Trocknen, es wird faserig-flockig ausgeschieden ganz ähnlich wie gequollenes Bindegewebe, und die geringe Sprödigkeit welche es noch behält, kann durch Ziehen und Dehnen fast vollständig gehoben werden. Ausserdem ist es in der Haut im Verhältniss zur Menge des Bindegewebes nur in untergeordnetem Grade vorhanden; die Eigenschaften des Bindegewebes treten in den Vordergrund, namentlich da sich dieselben durch Verschwinden des störenden Einflusses welchen gelöstes, gleichmässig alle Theile der Haut durchziehendes Coriin ausübt, in unbeschränktem Grade zeigen können. In alkalischen Flüssigkeiten findet durch Kochsalz keine Fällung des Coriins statt; Haut mit alkalischer Kochsalzlösung zeigt also auch keine Gare. Neutrale Kochsalzlösungen zeigen nur Fällung des Coriins und Gare bei starker, dem Sättigungspunkte naher Concentration. Saure Kochsalzlösungen bewirken schon bei mittlerer Concentration voll-

ändige Ausscheidung des Coriins und Gare der Haut. Es liegt auf der and, wesshalb die Praxis nur den letzteren Fall berücksichtigt und zur nwendung bringt. Ein Ueberschuss von Kochsalz wirkt nämlich auch hädlich in der Weise, dass sich schon beim Liegen der Haut in feuchtem ustande im Inneren derselben Kochsalzkrystalle ausscheiden, welche einen erstörenden und nachtheiligen Einfluss auf dieselbe ausüben und deren spätere 'erwendbarkeit sehr beeinträchtigen, überhaupt deren Werth verringern würden. ie Gerbung mit reinem Kochsalz findet eine ausgedehnte und fast ausnahms-se Anwendung in einigen Zweigen der Pelzwaarengerberei. Alle Schafwaare ird auf diese Weise gegerbt. Man bestreut die Felle nach vorhergegangener ehr gründlicher Reinigung, bei welcher sogar neben dem Unterhautgewebe in Theil der Lederhaut entfernt wird, auf der Innenseite dicht mit Gersten-chrot (zuweilen auch Maisschrot), legt sie darauf einige Tage in eine Koch-alzlösung von 10° Baumé und überlässt sie nach dem Herausnehmen unter fterem Umlegen der Gährung. Nach ungefähr 20 Tagen ist dieselbe zu nde; die Häute werden getrocknet, leicht angefeuchtet und „gepäckelt" eine Arbeit welche mit dem Stollen in der Weissgerberei zu vergleichen ist). etzt kommt die Operation des Färbens und werden die Häute vorher noch-nals in Salzbeize gelegt, auch die Narbenseite durch Alkali vorsichtig ent-ettet und mit Kleister bestrichen. Die Farbe besteht aus Gerbsäure und isensalz; die Häute bleiben 3—4 Tage darin, werden darauf nach gutem uswaschen, um der ein wenig abgefallenen Gare zu begegnen, nochmals in alzbeize gelegt und weiter verarbeitet.

Nach des Verfasser's vorhergehenden Versuchen findet dieses Verfahren n Folgendem seine Erklärung: Beim Einweichen in Kochsalzlösung wird der nnere Zusammenhang der Hautbestandtheile gelockert, das Coriin auf-eschwemmt und zum Theil auch gelöst, jedoch in geringerem Grade bei der oncentration der Kochsalzlösung. Das Liegen an der Luft und die ent-tehende mittlere Temperatur leitet die Gährung ein, es bilden sich organische äuren, welche ganz allmählich in das Innere der Haut eindringen, diesem ine stark saure Reaction mittheilen und bei gleichzeitiger Gegenwart von ochsalz das Coriin fällen und das etwas gequollene Bindegewebe in seine atürliche Lage versetzen. Vor dem Einbringen in die Farbe wird für mässigen eberschuss an Kochsalz gesorgt, beim Fixiren der Farbe selbst wird Säure rei und das geringe Abfallen in der Gare ist der Gegenwart derselben zu-uschreiben, indem das Coriin bei Gegenwart von Kochsalz um so weniger ich löst, je saurer die Reaction ist. Das Strecken ist eine rein mechanische rbeit und bezweckt grössere Weichheit des Fabrikates. Es ist somit klar, ass bei diesem Zweige der Gerberei lediglich Kochsalz die gerbende Substanz nd gleichzeitig saure Reaction Bedingung ist. Daher entstand die Frage, ird bei diesem Vorgange Kochsalz von der Haut gebunden und in welcher lenge? Um diess aufzuklären, wurde nach Analogie der früheren, folgender 'ersuch angestellt: Die Haut wurde vor dem Einbringen in die Kochsalzlösung urch, aus Gährung mit Weizenkleie entstandene organische Säure geschwellt nd zwei Tage in dieser sauren Flüssigkeit gelassen; sie war vorher gewogen d die Trockensubstanz bestimmt, ganz wie in der früheren Weise. In der

Flüssigkeit war kein Coriin nachzuweisen; die Haut zeigte ziemliche Gare und liess sich durch Stollen in ein von weissgarem Leder nicht verschiedenes Product überführen. Aus des Verfassers Versuchen ergiebt sich, dass die Gare durch Kochsalz von einer gleichzeitigen Aufnahme desselben begleitet und dass es mit Recht als Gerbemittel anzusehen ist.

Da eine neutrale Lösung von Na Cl in Berührung mit Haut, wenn die Lösung nicht fast gesättigt ist, keine oder nur sehr geringe Gare bewirkt, also kein Coriin gefällt, dasselbe vielmehr der Haut entzogen und in die umgebende Flüssigkeit übergeführt wird, so war es wichtig zu untersuchen, ob in diesem Falle auch Na Cl von der Haut aufgenommen wird. Zu diesem Zwecke wurde nachstehender Versuch angestellt, wo zum Unterschiede von dem früheren die Haut anstatt in angesäuertem, in reinem Wasser eingeweicht und neutrale Kochsalzlösung zugesetzt wurde. Beim Ansäuern der abfiltrirten Flüssigkeit wurden reichliche Mengen von Coriin ausgeschieden; die Haut hatte kein Na Cl aufgenommen; sie zeigte keine Gare und hatte die frühere Beschaffenheit beibehalten. Das Ausgerben der Häute bloss in saurer Lösung wird durch dieses Resultat genügend erklärt; nur in diesem Falle findet bei Anwendung der gebräuchlichen Concentration der Kochsalzlösung Fällung des Coriins und somit Gare der Haut statt.

a) *Haut mit Alaun und Chlornatrium.* Früher gab man sich bekanntlich der irrigen Meinung hin, dass das Chlornatrium den Alaun umsetze und Chloraluminium bilde und dass letzterer Verbindung die garmachende Wirkung zuzuschreiben sei. Jedoch spricht schon der Umstand dagegen, dass direct angewandtes Chloraluminium ein sehr mangelhaftes Fabricat, ähnlich dem mit reinem Alaun hergestellten, liefert und die Untersuchungen von Fr. Knapp haben unzweifelhaft festgestellt, dass keine Umsetzung vor sich geht und dass somit der Zusatz von Chlornatrium eine andere Bedeutung haben muss. Das Kochsalz wirkt nach Knapp als ein den Austausch der Flüssigkeiten beförderndes Mittel und beschleunigt die Aufnahme des Alaunes durch die Haut. Die Praxis legt wenig Gewicht auf ein bestimmtes Verhältniss zwischen Alaun und Kochsalz; die Menge des Kochsalzes wird verschieden angegeben, die meisten Vorschriften allerdings nehmen ca. 40 — 50 Procent des Alaunes; in anderen Fällen aber werden auch gleiche Theile, sogar noch etwas mehr, zugesetzt. In nachstehenden Versuchen wurde zunächst mit einer der Alaunmenge äquivalenten, später mit einer gleichen Menge Chlornatrium operirt. Die Dauer der Einwirkung, die Untersuchung der Flüssigkeiten vor und nach Einwirkung, war die bereits angegebene, auch die sonstigen Verhältnisse dieselben; die Menge der zugesetzten Lösung betrug bei annähernd gleichen Hautmengen 50 Kubikcentimeter in jedem Versuch. Die analytischen Resultate ergaben an absorbirten Substanzmengen:

Siehe nebenstehende Tabelle.

Vergleicht man die erhaltenen Resultate mit denen welche die Versuche mit Alaun ohne Chlornatrium ergeben, so finden sich bezüglich der absorbirten Thonerde und Schwefelsäure Verschiedenheiten. Während die Mengen der fixirten Thonerde in allen Fällen annähernd dieselben sind, sowohl bei Gegenwart als Abwesenheit von Chlornatrium, ist in ersteren Fällen stets weniger

Absorbirte Mengen.

Schwefelsäure in		Thonerde in		Chlornatrium in		Verhältn. der absorb. Al_2O_3 zur SO_3
Grm.	Proc. der Haut.	Grm.	Proc. der Haut.	Grm.	Proc. der Haut.	
0,0843	1,274	0,1027	1,547	0,0965	1,440	100 : 82
0,0426	0,656	0,0919	1,414	0,0845	1,300	100 : 46
0,0406	0,606	0,1303	1,941	0,1020	1,519	100 : 31

wefelsäure als Thonerde fixirt. Die aufgenommenen Mengen Schwefelsäure en, mit denen der aufgenommenen Thonerde verglichen, bei allen drei suchen verschiedene Verhältnisse und wenn man die Analyse als maass- end ansieht, findet man stets basische Verbindungen fixirt und zwar von ts verschiedener Zusammensetzung.

Es ergab sich schon bei den Versuchen mit Alaun für sich, dass die halte der Lösungen an Schwefelsäure innerhalb und ausserhalb der Haut ht genau dieselben waren; ferner wurde beobachtet, dass Alaun im Sinne er verdünnten Säure wirkt, die Wirkung des Kochsalzes aber eine geradezu gegengesetzte ist. Durch gleichzeitige Einwirkung beider Substanzen wird urgemäss, da auch das Diffusionsvermögen beider Körper verschieden ist, e lebhaftere Bewegung und grössere Osmose der Flüssigkeit ausserhalb d innerhalb der Haut stattfinden, bevor das Gleichgewicht hergestellt ist. enn man nun dem Kochsalz eine die Endosmose befördernde Wirkung dess- lb zuschreiben muss, ferner in Betracht zieht, dass das schwefelsaure Kali n zerlegten Alaunantheile, dessen Thonerdeverbindung die Haut aufnimmt, Inneren der Haut durchaus keine weitere Verwendung findet, so liegt der hluss nahe, dass dasselbe in kürzerer Zeit als bei Anwendung von Alaun sich, der äusseren Lösung zugeführt wird. Es ist desshalb zweifelhaft, das Resultat der Analyse wirklich den wahren Werth der Lösung an hwefelsäure angiebt, da nur der äussere Theil der Lösung zur Untersuchung mmt und derjenige im Inneren der Haut als gleichwerthig verrechnet wird. ist vielmehr, wenn die ausgesprochene Vermuthung begründet wäre, an- nehmen dass die Analyse eine schwefelsäureärmere Verbindung als von der ut fixirt findet, wie in Wirklichkeit aufgenommen ist. Ferner ist denkbar, ss durch den Einfluss des Chlornatriums wirklich von der Haut eine basische rbindung fixirt und gleichzeitig neben dem Sulfate des Kalis die freie hwefelsäure der äusseren Lösung überwiesen wird. Dadurch wurde der hluss, den die Analyse zulässt, noch trügerischer und entfernte sich von der irklichkeit noch mehr. Der Nachweis der freien Säure ist durch die ur- rünglich saure Reaction des Alaunes sehr erschwert; ebenso ergiebt die ge- nnte Untersuchung der äusseren und inneren Flüssigkeit voraussichtlich r ein ungenaues Resultat, da sich die innerste Flüssigkeit, welche als der hre Ausdruck der Lösung in Haut angesehen werden muss, der analytischen

Beobachtung vollständig entzieht, indem dieselbe durch Auspressen nicht gewonnen wird. Die einzige Möglichkeit zur genauen Untersuchung bietet sich im Entfernen der inneren Lösung und Vereinigen beider Flüssigkeiten dar. Bevor der Verfasser Versuche in dieser Richtung anstellte, verwandte er in weiteren drei Versuchen eine grössere, der angewandten Alaunmenge gleiche Quantität Kochsalz, um zu sehen ob die daraus hervorgehenden Resultate sich mit den eben erhaltenen vereinigen lassen. Die Art der Analyse und auch alle sonstigen Verhältnisse wurden dabei unverändert gelassen.

b) *Alaun und gleiche Menge Chlornatrium.* Zur Verwendung kam die Lösung von der vorigen Versuchsreihe, mit der Abänderung dass einem bestimmten Volumen derselben die zur Ergänzung nöthige Menge Chlornatrium zugesetzt und gleichzeitig die Volumvermehrung durch diesen Zusatz in Betracht gezogen wurde. Daraus wurde Schwefelsäure und Thonerde berechnet, Chlor direct durch Fällung mit Silberlösung bestimmt. Es ergab sich für 50 K.-C. eine Volumvermehrung von 1 K.-C.; 50 K.-C. der früheren Lösung entsprachen somit 51 K.-C. der jetzigen.

Nr.	Hautmenge in Grammen	Aufgesogenes Wasser in K.C.	Zugesetzte Lösung in K.C.	Dauer des Versuches
1	6,659	17,7	50	2 Tage
2	6,085	16,0	50	2 ,,

In beiden Versuchen constatirt die Analyse einen Ueberschuss an Schwefelsäure nach Einwirkung, während für Chlornatrium in Nr. 1 eine geringe Aufnahme, in Nr. 2 ein Ueberschuss gefunden wird. Diese Verhältnisse legen klar, dass die Analyse nicht den wahren Ausdruck des Gehaltes der Lösung geben kann. Es erscheint als wahrscheinlich, wenn man die Resultate der letzten Versuche mit denen bei Anwendung einer äquivalenten Menge Chlornatrium vergleicht, dass bei grösserem Kochsalzzusatz dessen Wirkung wesentlich gesteigert wird, denn es fanden sich bei den früheren Versuchen stets, wenn auch geringe, Aufnahmen an SO_3, was hier nicht der Fall ist. Ob in letzteren Fällen eine andere Verbindung fixirt wird, müssen die späteren Versuche ergeben. Es übt nach diesen Resultaten das Chlornatrium jedenfalls einen eigenen activen Einfluss in endosmotischer Beziehung aus. Dieser Einfluss lässt sich nur genau constatiren, wenn man eine Alaunlösung für sich, unter vollständig gleichen Verhältnissen, namentlich gleicher Dauer der Einwirkung, neben derjenigen mit den Zusätzen von Kochsalz auf Haut einwirken lässt und die Resultate vergleicht. Es erschien der Mühe werth, in dieser Richtung einige Versuche anzustellen; jedenfalls liessen dieselben, da sich in allen drei Verhältnissen die absorbirten Mengen an Thonerde fast gleich blieben, einen Vergleich zu, wenn man von der Schwefelsäure absieht und nur die Thonerde in Betracht zieht. Da der Zusatz von Chlornatrium offenbar den Austausch der Flüssigkeiten beschleunigt, so wurden drei gleich-

laufende Versuche nach einstündiger Einwirkung unterbrochen, nachdem vorher alle gleichmässig öfter umgeschüttelt waren, während drei andere Versuche eine lange Dauer, 12 Tage, unter öfterem Umschütteln sich überlassen blieben. Die Ergebnisse der Versuche enthalten folgende Tabellen:

α.

Art der Lösung:	Absorbirte Menge Al_2O_3 in		Ueberschuss an SO_3 in Grammen.	Absorbirte Menge Na Cl in	
	Grm.	Proc. der Haut.		Grammen	Procenten der Haut
Alaun allein	0,0089	0,16	0,0885	—	—
Alaun und äquivalente Menge Na Cl	0,0354	0,58	0,1698	0,0447	0,73
Alaun und gleiche Menge Na Cl	0,0304	0,52	0,0951	0,0313	0,53

β.

Art der angewandten Lösung.	Von der Haut fixirte Substanzmengen:						Verhältn. der absorbirten Al_2O_3 zur SO_3.
	SO_3 in		Al_2O_3 in		Na Cl in		
	Grm.	Proc. der Haut.	Grm.	Proc. der Haut.	Grm.	Proc. der Haut.	
Alaun für sich	0,2009	3,462	0,1175	2,024	—	—	100 zu 71
Alaun und äquivalen. Menge Na Cl	0,0721	1,102	0,144	2,201	0,0950	1,452	100 zu 50
Alaun und gleiche Menge Na Cl	—	—	0,146	1,930	0,1351	1,787	—

In der ersten Versuchsreihe bei der kurzen nur einstündigen Berührung der Lösung mit Haut, ergiebt sich für die Alaunlösung, der in zweierlei Menge Na Cl zugesetzt war, ein energischeres und rascheres Eindringen in die Haut und damit raschere Absorption der Thonerdeverbindung. Die Analyse constatirt in beiden Fällen einen über dreimal grösseren Verlust an Thonerde, wie bei Anwendung von dem reinen Alaun. Es muss also dem Na Cl unbedingt ein activer Einfluss in endosmotischer Hinsicht zugeschrieben werden und man muss annehmen, dass die Verbindung bei Gegenwart von Na Cl schneller auf die Haut niedergeschlagen wird. Ein Vergleich der Versuchsreihe von 12 tägiger Dauer mit den früheren kürzeren Versuchen von nur 2tägiger Dauer sowohl mit als ohne Zusatz von Na Cl, ergiebt dass die 6mal längere Dauer keine wesentliche Aenderung der Verhältnisse hervorgerufen hat; die Aufnahmen von Thonerde sind circa dieselben, eine Mehraufnahme hat nur in sehr geringer Menge stattgefunden; ebenso hat sich das Verhältniss der Thonerde zur Schwefelsäure in der Flüssigkeit nicht geändert.

Die Aufnahme der Thonerdeverbindung erfolgt also in kurzer Zeit und ist verhältnissmässig beschränkt.

Modificirtes Verfahren. Das Gewinnen auch der im Inneren der Haut befindlichen Flüssigkeit und die Untersuchung beider vereinigten Lösungen bot also die einzige Möglichkeit, die wahre Menge der gelösten Substanzen und dadurch den wirklichen Werth der von der Haut fixirten Verbindung zu erhalten. Es galt zu diesem Zwecke, eine Flüssigkeit zu nehmen, welche ein anderes specifisches Gewicht haben musste, als die Lösung, um dadurch eine Verschiedenheit der Flüssigkeiten zu haben und das Bestreben der Lösung in Haut, in die äussere Flüssigkeit überzugehen, zu unterstützen. Gleichzeitig durfte diese Flüssigkeit die in Lösung befindlichen Substanzen nicht fällen und durfte nicht oder doch nur in äusserst geringem Grade lösend auf die von der Haut fixirten Verbindungen einwirken. Nach mehreren vergeblichen Versuchen fand Verf. im Weingeist von circa 55 Procent die geeignete Flüssigkeit. Er stützte sich dabei auf die früher zur Bestimmung der Trockensubstanz der Haut in Anwendung gebrachte Thatsache, dass sowohl Wasser wie wässerige Lösungen, wenn man die mit diesen geschwängerte Haut in (sowohl verdünnten wie concentrirten) Alkohol einhängt, von letzterem in kurzer Zeit verdrängt werden, während der Alkohol an Stelle derselben in die Haut übergeht.

Bei der Prüfung dieser Methode auf ihre Anwendungsfähigkeit traten zwei Fragen in den Vordergrund:

1) In welcher Concentration ist der Weingeist, ohne Ausscheidung zu bewirken, mit der Lösung mischbar?

2) In welcher Menge wird die von der Haut fixirte Verbindung von diesem Alkohol gelöst?

Zur Beantwortung der ersten Frage wurden immer 10 Kubikcentimeter obiger Lösungen (Alaun und aquivalente Menge Chlornatrium) mit 50 Kubikcentimeter Alkohol gemischt. Die Lösungen enthielten 1 Theil Alaun auf circa 10 Theile Wasser.

Alkohol von 90 Procent bis zu 60 Procent herab bewirkte schon beim Vermischen mit der Lösung und Schütteln grössere oder geringere Ausscheidung. Weingeist von 55 Procent blieb, in dem angegebenen Verhältniss mit der Lösung gemischt, klar und erst bei ganz ruhigem Stehen während mehrerer Stunden schieden sich wenig Krystalle von Alaun aus; in 50 procentigem Weingeist erfolgte eine Ausscheidung in noch längerer Zeit, erst in 8 — 12 Stunden und in noch geringerem Grade. Kochsalzlösung wurde in beiden Fällen gar nicht gefällt. Weingeist von 55 Procent erschien also anwendungsfähig, um so mehr als bei der praktischen Anwendung in der Flüssigkeit auch nach längerem Stehen während mehrerer Stunden immer noch Bewegung durch Uebergang der wässerigen in die alkoholische Flüssigkeit zu beobachten war; diese Bewegung musste natürlich die Ausscheidung von Alaun in Krystallen hindern, oder wenigstens verzögern. Mehrere qualitative Versuche gaben denn auch ganz günstige Resultate; es war durchaus keine Ausscheidung weder in den weingeistigen Lösungen noch an den betreffenden Hautstücken wahrzunehmen. Zur Vorsicht wurden bei der Anwendung die betreffenden Gefässe auch stets einer mittleren nicht unter 18 bis 20 ° C.

gehenden Temperatur ausgesetzt. Es galt nun noch festzustellen, wie viel schwefelsaure Thonerde von Weingeist gelöst wird. Zunächst wurde krystallisirte schwefelsaure Thonerde, nachdem die Krystalle fein zerrieben worden waren, mit Weingeist von verschiedener Stärke digerirt, nach 24 Stunden vom Rückstand abfiltrirt, der Weingeist im Wasserbade verdunstet und der Rückstand von einem bestimmten Volumen gewogen. Zu jeder Bestimmung wurden 25 Kubikcentimeter verdampft.

Weingeist von 90 Proc. hinterliess keinen, von 80 Proc. eine äusserst geringe Menge Rückstand.

Weingeist von 75 Proc.	gab von 1 K.-C. =	0,0010 Grm.	Rückstand.
,, ,, 70 ,,	,, ,, ,,	0,0011 ,,	,,
,, ,, 65 ,,	,, ,, ,,	0,0031 ,,	,,
,, ,, 60 ,,	,, ,, ,,	0,0065 ,,	,,

Die Löslichkeit der schwefelsauren Thonerde auch in concentrirterem Weingeist war also nicht unbeträchtlich. Es war aber fraglich, ob die von der Haut aufgenommene Verbindung in derselben Weise gelöst wurde. Deshalb wurde selbstbereitetes weissgares Leder (dargestellt aus Alaun und äquivalenter Menge Chlornatrium), welches durch verdünnteren Weingeist sehr sorgfältig von der Lösung im Innern der Haut befreit worden war, in der angegebenen Weise mit Weingeist verschiedener Stücke digerirt, nach 24 stündiger Berührung der Weingeist abfiltrirt und 25 Kubikcentimeter zur Bestimmung des Rückstandes verdampft.

25 K.-C. Aetherweingeist (gleiche Theile Aether und Alkohol) hinterliessen 0,001 Grm. Rückstand.

25 K.-C. Weingeist von 80 Proc.	hinterliessen	0,001 Grm.	Rückstand.
25 ,, ,, ,, 75 ,,	,,	0,0018 ,,	,,
25 ,, ,, ,, 70 ,,	,,	0,0035 ,,	,,
25 ,, ,, ,, 60 ,,	,,	0,0045 ,,	,,
25 ,, ,, ,, 55 ,,	,,	0,0055 ,,	,,

Die Methode erschien also wohl anwendbar; es brauchte bei der geringen Löslichkeit nicht einmal eine Correction angebracht zu werden, da auf circa 6 bis 8 Grm. Haut nur 100 Kubikcentimeter Weingeist von 55 Proc. zur Anwendung kamen und die im Innern der Haut befindliche wässerige Alaunlösung schon bei diesem ersten Zustande fast vollständig in die äussere Flüssigkeit überging. Zum Verdrängen der letzten Reste diente concentrirterer Weingeist, welcher nur Spuren der fixirten Verbindung löste. Das aufgenommene Chlornatrium wurde allerdings zum Theil wieder gelöst; die Menge, welche davon fixirt wird, ergiebt sich jedoch genügend aus den bereits bekannten Versuchen. In Anwendung dieses Verfahrens wurde bei Unterbrechung der Versuche die abgiessbare Flüssigkeit gesammelt, die Haut, um sie möglichst von der anhängenden Lösung zu befreien, mit verdünntem Weingeist abgespritzt und hierauf je 6 bis 8 Grm. derselben in Weingeist von 55 Proc. eingehangen. Nach ungefähr sechs Stunden wurde dieser entfernt und durch 65 procentigen ersetzt, und nach weiterer Einwirkung 70- bis 90 procentiger angewandt. Zum vollständigen Verdrängen der Flüssigkeit aus der Haut ist circa viermalige Erneuerung des Weingeistes erforder-

lich. Die Haut wurde dann noch einen Tag in Aetherweingeist gehangen, dieser durch reinen Aether verdrängt und dadurch die vollständige Entwässerung bewirkt. Die gesammelten alkoholischen und ätherischen Flüssigkeiten wurden im Wasserbade bis zur Entfernung des Aethers und Alkohols erhitzt, die rückständige wässerige Flüssigkeit mit der abgegossenen Lösung gemischt, beide auf ein bestimmtes Volumen gebracht und in einem aliquoten Theile die Bestimmungen vorgenommen. Das erhaltene Leder wurde bei allmählich gesteigerter Temperatur vollständig getrocknet, zu diesem Zwecke die Temperatur auf $+ 130^{0}$ C. gesteigert und so eine, wenn auch nur sehr annähernde Controle der Analyse ausgeübt. Das Produkt ist im Aussehen nicht verschieden von dem bei niederer Temperatur getrockneten, ist anfangs etwas spröde, nimmt jedoch beim Liegen in feuchter Luft sehr bald die frühere Geschmeidigkeit wieder an. Die Dauer der Einwirkung war gewöhnlich etwas länger wie bei den früheren Versuchen, alle anderen Verhältnisse unverändert. Bei der Entfernung des Kalkes aus der Haut war jedoch eine Aenderung eingetreten, indem jetzt dem Verfahren der Praxis analog ein Gemisch von organischen Säuren, aus gleichen Theilen Milch- und Essigsäure bestehend, angewandt wurde. Das Gemisch enthielt $^1/_2$ Proc. Gesammtsäure, war einen Tag mit Haut in Berührung. Die Behandlung der Haut nach Entfernung aus der Säure war die früher angegebene. Das von der Haut aufgesogene Wasser wurde nicht berücksichtigt, da später alle Lösung zur Analyse verwandt werden konnte.

Die Versuche führten zu folgender Aufstellung:

Versuchsnummer	1	2	3
Hautmenge in Grammen	7,202	6,836	8,074
Ledermenge in Grammen	7,751	7,378	8,733
Gesammtaufnahme auf trockenem Wege gef. in Grammen	0,549	0,542	0,659
Absorbirte Menge Schwefelsäure in Grammen	0,338	0,318	0,371
Absorbirte Menge Schwefelsäure in Proc. der Haut	5,43	4,56	4,62
Absorbirte Thonerde in Grammen	0,187	0,173	0,205
Absorbirte Thonerde in Proc. der Haut	3,01	2,53	2,54
Absorbirtes NaCl in Grammen	0,041	0,055	0,082
,, ,, in Proc. der Haut	0,57	0,80	1,01
Gesammtaufnahme auf nassem Wege gef. in Grammen	0,566	0,546	0,658
Verhältniss der absorbirten Al_2O_3 zur SO_3	100:181	100:184	100:182

Ehe Verf. aus diesen Resultaten einen Schluss zu ziehen versucht, giebt er die Resultate der nächsten Versuchsreihe, mit einer grösseren Menge NaCl, sonst der jetzigen analog ausgeführt. In den Versuchen 2 und 3 wurden, da sich auch nach der Behandlung der Haut mit Säure in der Lösung Spuren von CaO nachweisen liessen, diese bestimmt, ebenso die Menge des schwefelsauren Kalis.

[redacted]

Die letztere Bestimmung geschah indirect. Nach Entfernung von Al_2O_3 und CaO wurde die Gesammtmenge der Alkalien als schwefelsaure Salze bestimmt, aus der Chlorbestimmung die Menge des schwefelsauren Natrons berechnet, der Rest als schwefelsaures Kali angesehen.

Die Mengen der fixirten Substanzen ergeben sich aus folgender Tabelle:

Vers.-Nr.	Hautmenge	Fixirte Substanz an SO_3 in Grm.	SO_3 in Proc. der Haut	Al_2O_3 in Grm.	Al_2O_3 in Proc. der Haut	Gesammtaufnahme auf trockenem Wege gefunden	Gesammtaufnahme auf nassem Wege gefunden	Verhältniss der Al_2O_3 zur SO_3
1	6,239	0,203	3,25	0,145	2,32	0,383	0,348	100 : 140
2	6,500	0,209	3,21	0,160	2,46	0,423	0,431	100 : 131
3	7,718	0,288	3,73	0,184	2,38	0,526	0,472	100 : 156

Diese beiden Versuchsreihen, mit derselben Haut ausgeführt, legen Zweierlei vollständig klar: Erstens, die Entfernung des Kalkes aus der Haut durch Behandlung mit organischen Säuren ist nicht vollständig, geringe Mengen bleiben noch, wahrscheinlich als organisch saure Salze, da einige in Frage kommende Säuren schwer lösliche Kalksalze bilden, die beim Auswaschen nicht vollständig entfernt werden, in der Haut zurück. Es wird bei der Gerbung mit Alaun und NaCl ein basisches Thonerdesalz auf die Faser niedergeschlagen; das Salz ist um so basischer, je grösser der Zusatz von NaCl ist. Ferner wird jetzt bewiesen, dass durch den Zusatz von NaCl sowohl das schwefelsaure Kali als auch die freie SO_3 aus dem Innern der Haut entführt und der äusseren Lösung überwiesen werden. Dies wurde früher, als bei directer Analyse abnorme Resultate erhalten wurden, vermuthungsweise ausgesprochen und findet jetzt seine Bestätigung. Es erklärt sich jetzt vollkommen, weshalb bei den früheren gleichlaufenden Versuchen bei Anwendung von äquivalenter Menge NaCl nur geringe, bei Zusatz von gleicher Menge gar keine Aufnahme an SO_3 gefunden wurde. Im ersteren Falle waren neben dem schwefelsauren Kali eine geringere, im letzten, da sich eine schwefelsäureärmere Verbindung auf die Faser niederschlägt, eine etwas grössere Menge SO_3 nur in der äusseren Lösung vorhanden. Die innere Lösung war also ärmer an SO_3 und wurde als gleichwerthig angenommen. Damals war zur Entfernung der Kalkreste sehr verdünnte Salzsäure, jetzt organische Säure verwandt; die Anwendung beider bringt somit keine Unterschiede in den Resultaten. Die letzte Versuchsreihe constatirt in zwei Fällen keine Aufnahme, im dritten ebenso wie bei den Versuchen mit äquivalenter Menge NaCl geringere Aufnahme von NaCl gegen früher. Dies rührt selbstverständlich von der Verdrängung her, wobei durch den Einfluss

des Weingeistes das fixirte NaCl entweder ganz oder theilweise wieder gelöst wurde.

Um zu constatiren, ob bei vollständiger Abwesenheit von Kalk die Resultate dieselben sind, ob nicht vielmehr die Gegenwart der wenn auch nur geringen Kalkmenge die Ausscheidung des basischen Salzes zur Folge hatte, wurden noch einige Versuche mit Haut ausgeführt, welche nicht im Kalkäscher, sondern durch sehr gelindes, vorsichtig ausgeführtes Schwitzen unter Zusatz einer geringen Menge NaCl enthaart worden war. Es war Sorge getragen, dass jede Spur NaCl durch längere Behandlung mit destillirtem Wasser aus der Haut entfernt war. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Nr.	Hautmenge in Grammen	Ledermenge in Grammen	Fixirte Substanz an SO_3 in Grm.	Fixirte Substanz an SO_3 in Proc. der Haut	Fixirte Substanz an Al_2O_3 in Grm.	Fixirte Substanz an Al_2O_3 in Proc. der Haut	Gefundene Zunahme auf trockenem Wege in Grammen	Desgl. auf nassem Wege in Grammen	Verhältniss d. absorbirten Al_2O_3 zur SO_3
1	7,212	7,636	0,378	5,21	0,171	2,45	0,424	0,613	100 : 213
2	6,343	6,702	0,318	5,01	0,141	2,27	0,359	0,593	100 : 225
3	16,550	17,398	0,645	3,82	0,296	1,78	0,848	0,987	100 : 218

Das von der Haut fixirte Salz ist weniger basisch und nähert sich mehr der Zusammensetzung der schwefelsauren Thonerde, worin auf 100 Al_2O_3 = 233 SO_3 kommen. Die gefundene Gewichtszunahme auf trockenem Wege erreicht die durch die Analyse constatirte nicht; dies kann jedoch nicht befremden, da bei der Enthaarungsmethode die Haut nicht wie bei Behandlung mit Kalk entfettet war, es schied sich vielmehr das Fett beim Verdampfen der durch das Verdrängen der Flüssigkeit in Haut erhaltenen alkoholischen und ätherischen Auszüge ab.

Um zu constatiren, ob die Thonerdeverbindung wasserhaltig auf die Haut fixirt wird, wurde die grössere Menge erhaltenes Leder, von Nr. 3, nach Entwässern durch Aether anfangs an der Luft getrocknet, später so lange im Vacuum über Schwefelsäure, bis das Gewicht constant blieb. Darauf wurde das Produkt in heissem Luftstrom im Paraffinbade bei bis zu 130° gesteigerter Temperatur, ebenfalls bis zum Gleichbleiben des Gewichtes erhitzt, und der Verlust während des Erhitzens als gebundenes Wasser angesehen. Es ergab sich, dass wasserhaltige schwefelsaure Thonerde von der Haut fixirt wird. Ein letzter Versuch wurde mit derselben Haut und einer der Alaunmenge gleichen Quantität NaCl ausgeführt. Aber auch hier ist ebenso wie bei der mit Kalk enthaarten Haut die fixirte Verbindung bei Anwendung einer grösseren Menge Kochsalz schwefelsäureärmer.

Bevor Verf. den Antheil der einzelnen Hautbestandtheile an dieser Gerbung feststellt und Schlüsse aus den genannten Resultaten zieht, theilt er noch Versuche mit einigen Verbindungen mit, welche aus mehrfachen Gründen als Ersatz für Alaun vorgeschlagen worden sind. Es sind dies die schwefelsaure Thonerde und die essigsaure Thonerde. Die Untersuchung der Gerbflüssigkeit nach der Einwirkung auf die Haut wurde hier in beiden Fällen, da keine Doppelsalze, welche zersetzt werden konnten, vorlagen, in der früheren einfachen Weise vorgenommen und von einem Theile der Flüssigkeit auf das Ganze berechnet. Das Gesammtergebniss war:

Versuchsnummer			1	2
Hautmenge in Grammen			6,948	6,580
Aufgesogenes Wasser in Kubikcentimetern			14,0	13,5
Gehalt der Lösungen in Grammen	vor Einwirkung	an SO_3	1,905	desgl.
		an Al_2O_3	0,770	desgl.
	nach Einwirkung	an SO_3	1,747	1,651
		an Al_2O_3	0,704	0,666
Absorbirte Menge Schwefelsäure		in Grammen	0,158	0,254
		in Proc. der Haut	2,274	3,313
Absorbirte Menge Al_2O_3		in Grammen	0,069	0,104
		in Proc. der Haut	1,052	1,580
Verhältniss der Al_2O_3 zur SO_3			100 : 239	100 : 244

Das Salz ist also unzersetzt und ungefähr in derselben Menge aufgenommen worden, wie es bei Anwendung von reinem Alaun durch Zersetzung desselben niedergeschlagen wurde. Das erhaltene Produkt zeigte dieselben Mängel wie dort, und kann alles früher Erwähnte auch für diesen Fall seine Geltung behalten.

Bei Anwendung von schwefelsaurer Thonerde und äquivalenter Menge Chlornatrium ergab sich, dass auch in diesem Falle eine Zersetzung des Salzes durch Zusatz von Chlornatrium stattgefunden; die frei gewordene Schwefelsäure ist aus der Haut der äusseren Lösung überwiesen und sowohl Menge der Aufnahme wie auch Verhältniss der absorbirten Substanzen ist, wie ein Vergleich mit den früheren Versuchen mit Alaun nachweist, sich wesentlich gleich geblieben. Hierdurch wird von Neuem bewiesen, dass nur der Zusatz von Chlornatrium es ist, welcher die Zersetzung der schwefelsauren Thonerde bewirkt, da ohne diesen Zusatz allerdings ungefähr dieselben Aufnahmen stattfinden, aber keine gleichzeitige Zersetzung des Thonerdesalzes vor sich geht.

Was die Anwendung der essigsauren Thonerde betrifft, so wurden im Ganzen vier Versuche angestellt; nämlich je zwei mit und ohne Na Cl mit einer verdünnteren, und je zwei mit einer concentrirteren Lösung. Die verdünnte Lösung war dargestellt durch Zersetzen von schwefelsaurer Thonerde mit essigsaurem Bleioxyd; die concentrirte Lösung durch Auflösen von Thonerdehydrat, frisch gefällt, in mässig erwärmter Essigsäure. Bei der suchen mit concentrirter Lösung wurde zugleich jedesmal eine Best

der Essigsäure vorgenommen, im anderen Falle aber nur die Thonerde bestimmt. Aus den Versuchen folgte, dass die Aufnahme an Thonerde bei gleichzeitiger Anwesenheit von Na Cl eine beinahe fünf Mal so grosse, als ohne diesen Zusatz. Die beiden Produkte unterscheiden sich wesentlich; während das ohne Na Cl spröde und brüchig war, erwies sich das Leder im anderen Falle von untadelhafter Beschaffenheit. Bei Versuch Nr. 1 war die Gerbflüssigkeit nach Unterbrechung des Versuches dickflüssiger als vorher, und bei der Prüfung ergab sich, dass eine beträchtliche Menge Bindegewebe in Lösung übergegangen war, welches sowohl durch Na Cl als auch durch Gerbsäure ausgefällt werden konnte. Dies spricht für die Gegenwart von freier Essigsäure, die sich vielleicht während des Versuches durch Zersetzung des Salzes bildet, jedoch wahrscheinlicher schon vorher in der Lösung enthalten ist. Im zweiten Falle war keine Spur Bindegewebe gelöst, das NaCl hatte jedenfalls die Einwirkung der freien Säure verhindert, die Wirkung derselben aufgehoben. Es erschien deshalb, um die Natur der fixirten Verbindung näher kennen zu lernen, nöthig, bei den beiden nächsten Versuchen auch eine Bestimmung der Essigsäure vor und nach Einwirkung vorzunehmen. Daraus ergaben sich folgende Aufnahmen an:

Es ist anzunehmen, dass in der Lösung *a priori* keine neutrale essigsaure Thonerde, sondern die Verbindung von 1 Molekül Thonerde und 2 Molekül Essigsäure, und ausserdem noch freie Essigsäure in Lösung waren. Die Menge der Essigsäure reicht nicht aus, um neutrales Salz bilden zu können, ausserdem war der Geruch nach freier Essigsäure vorhanden. Walter Crum bezweifelt nach seinen bekannten Untersuchungen über die Verbindungen der Thonerde mit Essigsäure, dass die Verbindung mit 3 Molekül Essigsäure existirt; er stellte seine Verbindungen durch Zersetzen von schwefelsaurer Thonerde mit essigsaurem Blei dar. Ebenso erhielt Tissier aus einer Lösung von essigsaurer Thonerde, durch Auflösen von gallertigem Thonerdehydrat in Essigsäure dargestellt, nach kurzer Zeit die ganze Thonerde als zweifach-essigsaure Thonerde ausgeschieden, während die Flüssigkeit nur noch freie Essigsäure enthielt. Beide vom Verf. angewandte Lösungen, sowohl durch die Wechselzersetzung als durch Auflösen erhaltene, sprechen ebenfalls für diese Annahme, indem sich in beiden Lösungen ohne Zusatz von Na Cl die Eigenschaften der freien Essigsäure gegen die Haut durch Auflösen von Bindegewebe äusserten. Bezüglich der von der Haut fixirten Substanz ist bei Anwesenheit von Na Cl die zweifach-essigsaure Verbindung fixirt, bei Gegenwart von Kochsalz eine Verbindung mit etwas weniger Essigsäure. Die Aufnahmen sind bei Anwendung der concentrirteren Lösung B etwas grösser als bei A. Es hat ebenso unter Zusatz von Na Cl eine über vier Mal grössere Absorption stattgefunden. Die Aufnahmen von Na Cl sind in beiden Fällen gleich und beträchtlicher wie bei Verwendung von Alaunlösung. Die Analogie der Processe in beiden Fällen ist augenscheinlich. Die geringe Absorption der Thonerdeverbindung ohne Kochsalz ist vielleicht auf Rechnung der freien Essigsäure zu setzen, welche dem Aufnahmebestreben der Haut die Wage hält, oder hängt wohl auch mit dem Umstande zusammen, dass keine Fällung von Coriin eintritt, im Gegentheil noch Quellen und Lösen

von Bindegewebe vor sich geht. Die sehr mangelhafte Beschaffenheit des Fabrikates ist diesem Umstand zuzuschreiben. Bei Zusatz von Na Cl war das Produkt stets untadelhaft. Die Ausscheidung des Salzes von geringerer Basicität als bei Alaunlösungen dürfte dadurch zu erklären sein, dass in der Lösung schon Essigsäure in freiem Zustande vorhanden ist vor der Anwendung; das Bedürfniss ist dadurch gedeckt und es ist nur noch geringe Neigung vorhanden, Säure frei zu machen. Alaunlösungen reagiren zwar sauer, enthalten aber keine freie Säure, und bei diesen wird durch Fixirung einer basischen Verbindung die entsprechende Menge erst frei gemacht. Die essigsaure Thonerde verdient jedenfalls in Verbindung mit Na Cl alle Beachtung als Gerbmaterial. Bei der grossen Empfindlichkeit der Haut dürfte der Umstand nicht zu unterschätzen sein, dass in diesem Falle nur organische Säure, Essigsäure in Betracht kommt, während bei Anwendung von Alaun auch freie Schwefelsäure zur Wirkung gelangt. Dass die Schwefelsäure auch in verdünntem Zustande das Fabrikat schädigt, ist genügend bekannt; ausserdem bietet die Anwendung essigsaurer Thonerde noch den Vortheil, dass durch geeignete Behandlung, vielleicht Aufhängen in luftigen Räumen, die Essigsäure sehr bald flüchtig und deren Einwirkung dadurch überhaupt beseitigt wird.

II. *Antheil der einzelnen Hauptbestandtheile an der Kochsalz- und Alaungerbung.* A. Antheil des Coriins. Wie schon bei dem Coriin erwähnt wurde, ist anzunehmen, dass sich dieses durch die vorhergehenden Operationen der Enthaarung und Entfernung des Kalkes, beim Einbringen der Häute in die Gerbbrühe in unvollständig gelöstem Zustande befindet. Die sowohl unvollständige wie vollständige Lösung von Coriin wird von Chlornatrium, ebenso von Alaun und Chlornatrium gefällt, und zwar, wenn die Lösung neutral oder etwas alkalisch ist, unter Aufnahme eines basischen, wenn sie sauer ist, unter Aufnahme des neutralen Thonerdesalzes im letzteren Falle. Zur genauen Feststellung sowohl der Art als Menge der vom Coriin fixirten Verbindung wurden unter Berücksichtigung aller in der Praxis in Frage kommenden Verhältnisse quantitative Versuche sowohl mit reinem Chlornatrium als auch mit Alaun und Kochsalz angestellt. Das auf die früher angegebene Weise gereinigte Coriin wurde, ohne vorhergegangenes Trocknen, durch Schütteln mit Wasser in eine gleichmässig schleimige Flüssigkeit umgewandelt. Zur möglichst vollständigen Lösung wurde dem Schleim etwas Kalilauge zugesetzt, später Essigsäure bis zur stark sauren Reaction. Man erhielt so eine schleimige Flüssigkeit, die das Coriin in unvollständig gelöstem Zustande, jedenfalls in sehr feiner, gleichmässiger Vertheilung enthielt. Die Lösung wurde mit den in Frage kommenden Salzlösungen stets in diesem Zustande gemischt, um den natürlichen Verhältnissen analog nach dem Herausnehmen der Häute aus der Kleienbeize zu verfahren. Zum Ansäuern wurde nur Essigsäure verwandt; die übrigen in Frage kommenden organischen Säuren verhalten sich gleich. Zur Bestimmung der Coriinmenge, die in einem bestimmten Volumen Flüssigkeit enthalten war, wurden 100 K.-C. in der Platinschale verdampft, der Rückstand bei + 110° C. getrocknet, gewogen und geglüht. Der Glühverlust gab die Coriinmenge, in

der Schale blieb die geringe Menge zugesetztes Alkali als Asche zurück. Um zunächst die Verhältnisse bei der Kochsalzgerbung aufzuklären, wurde ein bestimmtes Volumen der sauren Coriinflüssigkeit mit gleichem Volumen Chlornatriumlösung vermischt, nach $^1/_2$ tägigem Stehen vom ausgeschiedenen Coriin abfiltrirt und der Gehalt der Lösung wieder bestimmt. Sowohl vor als nach der Fällung wurde auch die Säuremenge durch Barytwasser bestimmt. Der Säuregehalt der Flüssigkeit war unverändert geblieben, es ist keine davon aufgenommen; das Kochsalz ist als solches fixirt. Die Menge des aufgenommenen Kochsalzes ist bedeutend, sie betrug etwas mehr als Coriin vorhanden ist. Wie schon bei der Darstellung des Coriins erwähnt wurde, lässt sich dieses absorbirte Kochsalz durch Behandlung mit Wasser vollständig wieder entfernen; es tritt Lösung ein bei mässiger Verdünnung mit Wasser, bei grosser Verdünnung bleibt das Coriin in zarten Flocken ausgeschieden und hat damit die Eigenschaft, beim Trocknen eine spröde, brüchige, leimartig zusammenhängende Masse zu bilden, welche die Dehnbarkeit der Bindegewebsfaser der Haut entweder ganz aufhebt oder wesentlich beeinträchtigt, verloren.

Coriin mit Alaun und Chlornatrium. Zur Verwendung kam die früher benutzte Lösung von Ammoniakalaun und Kochsalz, welche in 100 K.-C. enthielt:

Schwefelsäure	3,935 Grm.
Thonerde	1,280 „
Natriumchlorür	11,628 „

In derselben Weise wie beim vorigen Versuch wurden gleiche Volumina der Coriin- und Alaunlösung gemischt, umgeschüttelt und nach eintägiger Berührung von dem ausgeschiedenen Coriin abfiltrirt. Die reichlich absorbirte Al_2O_3 und SO_3 stehen im Verhältniss von 100 zu 232; die fixirte Verbindung hat demnach die Zusammensetzung der schwefelsauren Thonerde. Durch Auswaschen mit Wasser lässt sich auch hier die Thonerdeverbindung sowohl wie auch das Chlornatrium wieder entfernen. Ist die Coriinlösung neutral oder etwas alkalisch, so wird bei der Ausscheidung eine schwefelsäureärmere Verbindung aufgenommen, welche durch Auswaschen mit Wasser nicht vollständig entfernt wird. Die Aufnahmen an Al_2O_3 und SO_3 sind sehr bedeutend; die grössere Menge der absorbirten Verbindung ist der grossen Oberfläche des ausgeschiedenen Coriins zuzuschreiben; dasselbe scheidet sich im Zustande der feinsten Vertheilung aus, die einzelnen Theilchen sind nicht zusammenhängend, lassen sich durch Schütteln gleichmässig in der ganzen Flüssigkeit vertheilen und auch nach dem Absetzen an der Oberfläche der Lösung findet kein inniger Zusammenhang statt. Jedes Theilchen bietet somit der in der Flüssigkeit gelösten Thonerdeverbindung wie auch dem Chlornatrium Gelegenheit, sich auf seiner ganzen Oberfläche abzulagern. Im Innern der Haut ist die Ausdehnung bei der Fällung eine durchaus beschränktere. Die geschlossene Form der Haut gestattet keine freiwillige Ausdehnung und die Aufnahme der Verbindung ist der Menge nach geringer. Man könnte hier einwenden, die Quellung durch die vorhandene *freie Säure* brächte bei dem Abmessen der Coriinlösung einen Fehler hervor,

n in Wirklichkeit eine geringere Menge Flüssigkeit zugesetzt würde, als Volumen angiebt und die bedeutende Absorption sei zum Theil diesem us zuzuschreiben. Jedoch die Quellung ist nur entstanden durch ein hmässiges Eindringen von Flüssigkeit in alle unvollständig gelösten intheile. Das Volumen des Coriins hat sich nur scheinbar vermehrt und Fehler, welcher dadurch entstehen könnte, ist so unbedeutend, dass er er Mehraufnahme in gar keinem Verhältniss steht. In der Praxis wird Behandlung der Häute in der Kleienbeize auch eine gewisse Schwellung h das gleichmässige Eindringen einer grösseren Menge Flüssigkeit herebracht. Die Form der Haut setzt dieser Schwellung jedoch Schranken man ist gleichzeitig bemüht, um für die späteren Operationen keine ntheile zu haben, sie auf ein sehr geringes Maass zu beschränken. Wird Garmachen neben Alaun und Kochsalz gleichzeitig Mehl mit verwandt, erden von der Haut aus dem Mehl, wie Fr. Knapp bewiesen hat, nur Bestandtheile des Klebers aufgenommen. Diese befinden sich in der ne durch die gleichzeitige Anwesenheit von Stärke im Zustande der fein- Vertheilung. Nach der eben bewiesenen bedeutenden Aufnahme von nerdeverbindung durch gequelltes Coriin ist es augenscheinlich, dass die berbestandtheile des Mehles diese Verbindung in ähnlicher Weise auf sich erschlagen und beim Kneten die Verbindung des Thonerdesalzes mit dem ber der Haut überwiesen wird. Die vorherige Behandlung der Haut mit in und Salz hat nur den Zweck, sie für die spätere Aufnahme des Klebers Verbindung mit dem Thonerdesalz vorzubereiten, das Coriin zu fällen und Haut porös, offen zu machen. Die schwefelsaure Thonerde wird durch Kleber der Haut in bei weitem grösster Menge zugeführt, die Haut erhält urch die satte Gare. Das Thonerdesalz, welches die Proteinkörper des hles aufnehmen, ist etwas basischer Natur, da nicht absichtlich organische re, ausser der etwa noch von der Haut zurückgehaltenen, der Nahrung esetzt wird und in diesem Falle, wie die früheren Versuche beweisen, stets basisches Salz gefällt wird.

B. Antheil der Bindegewebsfaser. Zur Unterstützung und eren Bekräftigung der oben, veranlasst durch das Resultat des Versuches gesprochenen Ansicht, dass der Grad der Vertheilung der Hautbestandle bei Aufnahme der Gerbsubstanzen wesentlich von Einfluss sei und dass Menge der Aufnahmen mit dem Grade der Vertheilung zunimmt, wurden ächst die quantitativen Versuche in Anwendung auf das Bindegewebe, h mit einer Lösung desselben vorgenommen. Wie schon früher ausdrück- hervorgehoben wurde, verhält sich diese Lösung der Coriinlösung ähn-; das Bindegewebe wird ausgeschieden durch Chlornatrium, ebenso durch un und Chlornatrium, und zwar gleichfalls im Zustande der feinsten Verilung. Die Lösung wurde erhalten, indem gereinigtes, vom Coriin durch angegebene Behandlungsweise befreites Hautfibroin mit verdünnter Essigre unter öfterem Umschütteln digerirt wurde; man erhält so eine dickleimige wasserhelle Flüssigkeit. Die Bestimmung der Menge des gelösten degewebes konnte nicht durch einfaches Abdampfen der Lösung vorommen werden, da das Fibroin durch Behandlung mit heissem Wasser in

Leim umgewandelt wird; sie geschah wie folgt: Das Hautfibroin aus einer gemessenen Menge Lösung wurde durch Chlornatrium gefällt, auf gewogenem Filtern gesammelt, anfangs mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction, später mit Alkohol und Aether gewaschen und bei + 110° C. getrocknet. Nach dem Wägen wurde die Substanz eingeäschert, die rückständige Asche gewogen und nach Abzug der Filterasche die dem Coriin zugehörige Asche erhalten; nach Abzug der Gesammtasche von der Menge des Niederschlages ergab sich die Menge der aschenfreien Substanz. Die fixirte Thonerdeverbindung hat die Zusammensetzung der schwefelsauren Thonerde. Die absorbirten Mengen von $Al_2 O_3$ und SO_3 sind ein wenig geringer als bei Coriin, jedoch im Vergleich zu den früheren Aufnahmen bei Anwendung von Haut, welche ja der Hauptmenge nach aus Bindegewebe besteht, ungefähr vier Mal beträchtlicher, so dass dadurch unzweifelhaft bewiesen wird, dass die Aufnahmefähigkeit der Faser mit dem Grade der Vertheilung gesteigert wird.

Diese und andere Versuche, die der Verf. noch anstellte, liefern den Beweis, dass sowohl Coriin als auch die Bindegewebsfaser bei der Gerbung Substanz aufnehmen und so zur Gare beitragen. Die geringe Aufnahme an Chlornatrium ist wohl lediglich dem Coriin zuzuschreiben, welches bei der Fällung Kochsalz bindet; die Bindegewebsfaser ist in der Haut in normalem Zustande vorhanden, wenigstens wird, wenn durch die organische Säure eine geringe Schwellung hervorgebracht worden ist, der Zustand durch die adstringirende Wirkung des Alaunes gehoben. Bei Anwendung von essigsaurer Thonerde, welche stets freie Säure enthält, wird durch die freie Essigsäure erstlich eine grössere Quellung des Coriins hervorgebracht und die Neigung der Essigsäure, auch auf die Faser einzuwirken, wird nur durch die Gegenwirkung des Chlornatriums aufgehoben; die Aufnahme von Chlornatrium ist daselbst auch grösser, als in allen anderen Fällen. Die der Gerbung vorhergehende Behandlung der Haut mit Kleienbeize übt, da in derselben hauptsächlich Milchsäure thätig ist, eine sehr gelinde Wirkung auf die Faser aus, welche durch die entgegengesetzte des Alaunes und Kochsalzes annullirt wird. Dass die Bindegewebsfaser im normalen Zustande Thonerdesalz absorbirt, beweisen die Versuche mit Alaun für sich, ohne Zusatz von Chlornatrium. In diesem Falle bleibt das Coriin in Lösung, es nimmt keine Substanz auf; die Absorption geschieht nur von Seite des Bindegewebes.

Folgerungen aus den ganzen Versuchsreihen. Zunächst hebt der Verf. hervor, dass die Beschaffenheit des Leders in allen Fällen, sowohl bei Anwendung von Alaun, wie schwefelsaurer und essigsaurer Thonerde und gleichzeitigem Zusatz von Kochsalz, von gleicher Güte war; die Haut zeigte stets vollständige Gare, und erhielt durch Stollen Weichheit und Geschmeidigkeit, wodurch sie sich wesentlich von dem durch Behandlung mit reinem Alaun erhaltenen Produkte unterschied. Recht augenscheinlich lässt sich der Unterschied der Produkte und die Einwirkung des Kochsalzes darlegen, wenn man ein grösseres Hautstück zunächst einen Tag in reiner Alaunlösung liegen lässt und dann in zwei Hälften theilt, von denen man die eine nach

dem Abtropfen der Flüssigkeit und unvollständigem Trocknen sofort zu stollen sucht, während man die andere Hälfte nur wenige Minuten in eine concentrirte Kochsalzlösung bringt, darin knetet und hierauf die Flüssigkeit durch Abpressen entfernt. Während das erste Hautstück im feuchten Zustande durchscheinend, nach dem Trocknen steif und hornartig bleibt, nimmt das mit Kochsalz behandelte eine weissere Farbe an, lässt sich leicht stollen und zeigt vollständige Gare und Geschmeidigkeit. Der Einfluss des Kochsalzes und die verändernde Einwirkung auf das Coriin der Haut lässt sich dadurch vollständig beweisen. Während es im ersten Falle in Lösung bleibt und die Sprödigkeit veranlasst, wird es durch das Kochsalz bei gleichzeitiger Gegenwart der Alaunlösung in der ganzen Haut gleichmässig gefällt und die Eigenschaften der freien Bindgewebsfaser treten zu Tage. Der Alaun erhält die zur Fällung nothwendige saure Reaction der Haut aufrecht. Ausser dem Chlornatrium haben noch einige andere Salze der Alkalien dieselbe Wirkung und liefern ein Leder, welches in Aussehen und Eigenschaften gleich ist. Chlorammonium und Chlorkalium stehen dem Chlornatrium am nächsten, ausserdem Natron- und Kalisalpeter, während schwefelsaure Alkalien sich nicht als anwendbar erweisen. Die gemeinschaftliche Einwirkung von Alaun und Chlornatrium verwandelt also die Haut in brauchbares Leder. Die Wirkung des Alaunes ist eine mehrfache; er wirkt im chemischen Sinne als Säure und erhält die saure Reaction im Inneren der Haut aufrecht; er wirkt ferner als Gerbstoff und schlägt eine Thonerdeverbindung auf die Haut nieder; er wirkt endlich durch seine adstringirenden und fäulnisswidrigen Eigenschaften. Die Wirkung als Säure ist nur im chemischen Sinne zu verstehen, die sichtbare Einwirkung unterbleibt durch die vorwiegend adstringirenden Eigenschaften. Die fixirte Thonerdeverbindung ist unter verschiedenen Verhältnissen verschiedener Natur; es wird neutrale schwefelsaure Thonerde absorbirt bei vollständiger Abwesenheit von Kalk, Gegenwart von organischer Säure und mässigem Ueberschuss an Chlornatrium. Die Verbindung ist schwachbasischer Natur bei denselben Bedingungen und grösserem Ueberschuss von Chlornatrium, ferner bei möglichst vollständiger Entfernung des Kalkes, saurer Reaction der Haut und bei Gegenwart von einer der Alaunmenge äquivalenten Menge Kochsalz. Die Verbindung ist um so basischer, je grösser der Rückhalt an Kalk und je mehr Ueberschuss an Chlornatrium vorhanden ist. Mit der Zunahme der Basicität der fixirten Verbindung vermehrt sich die Menge der freien Schwefelsäure in der Gerbbrühe. Das Kochsalz wirkt als die Endosmose lebhaft befördernde Substanz; es entfernt die an dem Gerbprocess nicht theilnehmenden Verbindungen, schwefelsaures Kali und frei werdende Schwefelsäure, eben so den gelösten schwefelsauren Kalk rasch aus dem Inneren der Haut und verhindert so deren nachtheilige Einwirkung. Es wirkt als Gerbmittel durch Fällung des Coriins, wird von diesem fixirt und versetzt die durch Säure geschwellte Faser in ihren natürlichen Zustand. Es hebt jeden Einfluss der vorhandenen und der sich bildenden freien Säure auf die Faser auf.

Aus den Versuchen geht hervor, dass die Entfernung des Kalkes durch die organischen Säuren in der kurzen Zeit der Einwirkung, auch bei sorg-

fältiger Behandlung keine vollständige ist. Die in Betracht kommenden organischen Säuren bilden zum Theil, z. B. Milchsäure, in Wasser schwerlösliche Kalksalze und das Kalksalz wird bei dem späteren Auswaschen nicht absolut entfernt. Ein geringer Rückhalt an Kalk ist jedoch unschädlich und die spätere Behandlung der Häute verhindert die nachtheilige Einwirkung welche durch seine Ausscheidung in krystallinischer Verbindung hervorgebracht würde. Es ist jedoch nothwendig, dass sich der Kalk lösen kann; er wird dann theils durch Kochsalz dem Hautinneren entführt und der äusseren Gerbbrühe überwiesen, und die zurückbleibenden Spuren finden durch die in der Nahrung enthaltenen phosphorsauren Alkalien Gelegenheit, sich in amorphen phosphorsauen Kalk umzuwandeln. In der ungarischen Weissgerberei geschieht die Enthaarung auf andere Weise und der Kalk bleibt ausser Betracht. Nur wenn erhebliche Mengen Kalk in der Haut zurückbleiben, äussert sich die schädliche Einwirkung. Der Kalk setzt sich dann im Inneren der Haut krystallinisch als schwefelsaurer Kalk ab, die Haut wird mürbe, die saure Reaction des Alaunes wird ebenfalls dadurch verringert und es erfolgt dann die Ausscheidung einer schwefelsäureärmeren Verbindung und Vermehrung der Säure in der Brühe. Wenngleich die freie Schwefelsäure auch aus dem Inneren der Haut entfernt wird, so wird die Entfernung von der Oberfläche doch keine vollständige sein und die schädliche Einwirkung wird sich durch Zerstörung des Narbens und geringere Haltbarkeit des Fabrikates überhaupt kundgeben, sobald die Säure beim Trocknen durch Verdunstung des Wassers concentrirter und ihre Einwirkung energischer wird. Es ist eine bekannte Erfahrung in der Praxis,

[redacted]

für sich beweisen, dass die Bindegewebsfaser zum Gerbprocess beiträgt, indem sie Thonerdesalz fixirt, das Coriin wirkt dabei gar nicht mit. Die Umwandlung des Coriins durch Kochsalz ist ferner keine chemische Veränderung, sondern einfach eine Ausscheidung durch das Kochsalz und in Verbindung mit diesem; der frühere Zustand desselben kann jeden Augenblick wieder hergestellt werden durch Entfernung des Chlornatriums mittelst Wasser. Das Abfallen der Gare beim Auswaschen mit Wasser ist weiter nichts als ein Uebergang des Coriins in den früheren, unvollständig gelösten Zustand. Lietzmann stellte seine Reactionen mit einer Lösung von Hühnereiweiss an und ging von der Voraussetzung aus, dass sich dieses mit den „Eiweisskörpern" der Haut identisch verhalte. Die Darstellung des Coriins und die Feststellung seiner Eigenschaften haben jedoch ergeben, dass es sich wesentlich anders verhält. Ebenso wenig verbindet sich die Schwefelsäure des Alaunes mit dem Natrium des Kochsalzes und es wird daher keine Salzsäure frei gemacht. Die Versuche mit Coriinlösung und Kochsalz bei Gegenwart organischer Säure beweisen vielmehr, dass der Säuregehalt unverändert bleibt und das Kochsalz als solches aufgenommen wird; ebenso die Versuche mit Alaun und Kochsalz, dass Thonerde mit Schwefelsäure verbunden und gleichzeitig Kochsalz aufgenommen wird. Die Versuche beweisen ferner, dass das Kochsalz die Endosmose befördert, wie Fr. Knapp annimmt, dass diese Wirkung jedoch nicht die einzige ist und die Erklärung weiter ausgedehnt werden muss. Auch geht daraus hervor, dass der Alaun nicht als solcher, sondern nur die Thonerdeverbindung desselben wirkt. Im Uebrigen finden die Beobachtungen Fr. Knapp's dadurch weitere Bestätigung. Für die Praxis mögen noch folgende Vorschläge ihren Platz finden: Auf Entfernung des Kalkes durch die Kleienbeize ist möglichste Sorgfalt zu verwenden. Nach dem Herausnehmen aus der Beize und Auswaschen ist es vortheilhaft, die Häute vor dem Einbringen in die Gerbbrühe nochmals durch Sauerwasser zuziehen, um organische Säure in genügender Menge zu haben und dadurch die Bildung freier Schwefelsäure möglichst zu beschränken. Eine zu grosse Kochsalzmenge welche grösser ist als die angewandte Alaunmenge, ist zu vermeiden, sie vermehrt die Bildung freier Schwefelsäure in der Brühe, namentlich bei Gegenwart von Kalkresten. Es empfiehlt sich die Anwendung der essigsauren Thonerde in der Praxis. Jede Einwirkung einer Mineralsäure unterbleibt dabei, die überschüssige Essigsäure ist vermöge ihrer leichten Flüchtigkeit durch geeignete Verrichtungen, vielleicht Aufhängen der Häute in luftigen Räumen, leicht zu entfernen. Die Darstellung der essigsauren Thonerde kann geschehen durch Auflösen von Thonerdehydrat, wie es aus Kryolith in grosser Menge gewonnen wird, in gewöhnlicher roher Essigsäure des Handels. [1])

Gerbversuche mit Eisen- und Chromalaun. Im Anschluss an die Versuche mit Kali- und Ammoniakalaun wurde noch das Verhalten der Haut gegen Eisen- und Chromalaun einer Prüfung unterzogen. Es ergab sich, dass das Verhalten dieser Verbindungen, für sich allein angewandt, dasselbe

1) Vergl. Jahresbericht 1864 p. 272.

war, wie das der gewöhnlichen Alaune. Es wurde von der Haut schwefelsaures Chromoxyd resp. Eisenoxyd aufgenommen und bei Gegenwart von noch überschüssigem Kalk eine der Kalkmenge äquivalente Menge der Oxyde gefällt. Durch erneuerten Zusatz von Haut konnte der Lösung sämmtliches Chrom- oder Eisenoxydsalz entzogen werden, während das schwefelsaure Kali nicht mit fixirt wurde. Das resultirende Leder zeigte dieselben Mängel, war spröde und brüchig, aus den bereits bei Kalialaun angeführten Gründen, bei Anwendung von Chromalaun grün, von Eisenalaun röthlich gefärbt, die abgegossene Lösung enthielt keine freie Säure. Quantitative Versuche wurden nur unter Zusatz von Chlornatrium vorgenommen. Die dabei zur Verwendung kommende Haut war wie früher im Kalkäscher enthaart und mit organischer Säure sehr sorgfältig behandelt, enthielt nur noch sehr geringe Mengen Kalk. Das Verfahren bei der Analyse nach Einwirkung war die früher erörterte Verdrängungsmethode.

Wie die Versuche lehrten, verhalten sich die Alaune gleich gegen Haut: sie geben für sich angewandt mürbe und brüchige Leder, bei Zusatz von Kochsalz sämmtlich Fabrikate, welche bei weitem geschmeidiger sind und den Bedürfnissen genügen. Eisen- und Chromalaun mit der Nahrung gar gemacht, giebt gleich schönes geschmeidiges Leder, nur von entsprechend anderer Farbe. Was die Theorie der Einwirkung anbelangt, so hat das früher Erwähnte auch hier seine Geltung.

Haut und Eisensalze. Die meisten Verbindungen des Eisenoxydes werden von der Haut gern, ebenso wie die Thonerdeverbindungen, auf-

[redacted]

Eisenoxydes nach Zusatz der Haut flockig ausgeschieden wird und sich auch durch Kneten sehr leicht zusammenballt, in welchem Zustande die Haut nur wenig und langsam aufnimmt. Das Eisenchlorid wird wie die vom Verf. angestellten Versuche lehrten, unverändert und mit der Concentration der Lösung steigend aufgenommen. Aus verdünnter Lösung fand eine Aufnahme von 0,23 Proc. oder 3,42 Proc. der Haut statt; bei concentrirter 0,48 Proc. oder 7,31 Proc. der Haut. Das Leder ist steif und hart; bei langer Einwirkung treten die sauren Eigenschaften hervor, die Haut wird dann angegriffen. Eisenchlorid wirkt ähnlich wie Alaun für sich; Coriin bleibt gelöst, geht sogar etwas in die Lösung ausserhalb der Haut über, und die Absorption ist nur auf Rechnung des Bindegewebes zu setzen.

Bei Versuchen mit basischen Ferrisulfat wurde die Lösung dargestellt durch Oxydation einer Lösung von Eisenvitriol mittelst Salpetersäure in der Hitze ohne Gegenwart freier Schwefelsäure. Es wird so lange Salpetersäure zugesetzt als noch Reaction auf Eisenoxydul eintritt. Die Lösung setzt namentlich beim Erwärmen, ebenso beim Verdünnen ein gelbes basisches Salz von der Zusammensetzung $Fe_2(SO_4)_3$ ab. Nach langem Stehen eines Theiles dieser Flüssigkeit hatte sich der grösste Theil der Lösung in eine gleichmässige krystallinische Salzmasse verwandelt (die bei Erwärmen in Salzsäure löslich war), von welcher die noch vorhandene geringe Menge Flüssigkeit abgegossen und deren Zusammensetzung nach Abgiessen der Lösung und Auswaschen mit Alkohol gefunden wurde. Die Zusammensetzung entsprach der Formel Fe_2O_3, $2\,SO_3$, $5\,H_2O$. Wie der Versuch lehrte, näherte sich das aufgenommene Salz in seiner Zusammensetzung dem $^1/_3$ schwefelsauren Eisenoxyd, ist jedoch etwas weniger basisch als dieses. Die angewandte Lösung ist jedenfalls am geeignetsten Eisenoxydsalz zu fixiren, die Haut nimmt aus ihr die grösste Menge Salz auf und das resultirende Leder ist auch weit weniger spröde wie bei Anwendung neutraler Salze, z. B. Eisenchlorid. Die Gerbung scheint auch ächter zu sein, denn Wasser nimmt verhältnissmässig wenig davon auf.

Versuche mit Eichengerbsäure. Die Aufnahme des Gerbstoffes seiner Zusammensetzung und Menge nach bei Herstellung lohgarer Leder lässt sich nicht in der einfachen Weise durch Versuche ermitteln, wie diess in der Weissgerberei möglich ist. Die Herstellung lohgarer Leder erfordert eine beträchtlich längere Zeit und es werden während der langen Einwirkung sowohl geringe Mengen der Haut wie auch des Gerbstoffes selbst durch chemische Umsetzung verändert. Der Lohauszug enthält neben Gerbstoff noch andere wenig bekannte Körper. Die Eichengerbsäure selbst ist ihrer chemischen Zusammensetzung nach noch sehr unvollkommen bekannt[1]), namentlich sind ihre Zersetzungsprodukte bei den in Frage kommenden Verhältnissen nur unvollkommen untersucht. Versuche in dieser Richtung haben voraussichtlich erst dann Erfolg, wenn eine genauere Kenntniss des Eichengerbstoffes es ermöglicht, mit reiner Substanz zu operiren und wenn dann die Veränderung der Gerbsäurelösung in jedem einzelnen Stadium der

---

1) Vergl. Jahresbericht 1871 p

Gerbung chemisch, die Veränderung der Haut chemisch und mikroskopisch festgestellt werden können. Es können desshalb auch die im Eingange erwähnten Versuche von Müntz, aus deren Resultaten derselbe die Zusammensetzung der aufgenommenen Gerbsubstanz zu berechnen sucht, nicht massgebend sein und die Schlüsse nur mit Vorsicht aufgenommen werden. Müntz verwandte gewöhnlichen Lohauszug, woraus die Haut jedenfalls nicht reine Gerbsäure, sondern auch noch andere Körper aufnimmt. Wahrscheinlich üben diese Körper sogar einen wesentlichen Einfluss bei der Befestigung des Gerbstoffes auf die Faser aus, und sind die Ursache des innigeren Anhaftens. Ausserdem hatte sich die Haut in den Müntz'schen Versuchen auch während der Gerbung bezüglich der Zusammensetzung geändert und der Stickstoffgehalt war geringer geworden; da aber die einzelnen Hautbestandtheile verschieden zusammengesetzt sind, so konnte ein einfaches Abziehen einer bestimmten aus der Stickstoffmenge hervorgehenden Hautmenge, wie diess Müntz vornimmt, nicht gerechtfertigt erscheinen. Die Zersetzung der Gerbsäure in den Gruben leitet er vom Tannin [1]) her, welches von der Eichengerbsäure hinsichtlich der Eigenschaften und Zersetzungsprodukte wesentlich abweicht, und da in den Gruben Eichengerbsäure vorhanden ist, nicht zu Grunde gelegt werden kann. Verf. beschränkt sich darauf, zu constatiren ob die bei den früheren Versuchen festgestellte Thatsache, dass mit dem Grade der Vertheilung des Bindegewebes die Aufnahmefähigkeit desselben zunimmt, auch für die Gerbsäure anwendbar ist. Die Gerbsäure wurde nach dem von Hlasiwetz angegebenen Verfahren durch [redacted]

Das Fehlende war vom Bindegewebe fixirt. Der Versuch ergab an absorbirter Substanz 101,9 Proc. des Bindegewebes. Ein zweiter Versuch wurde mit der Abänderung ausgeführt, dass der Bindegewebslösung noch organische Säure zugesetzt und hierauf die Fällung mit Gerbsäure vorgenommen wurde. Das organische Säuregemisch enthielt, auf Essigsäure berechnet, 10 Proc. Säurehydrat und bestand aus Butter-, Milch- und Essigsäure. Nach der Einwirkung vor Bestimmung der Gerbsäure in der Lösung, wurde durch Zusatz einer der zugesetzten Säuremenge äquivalenten Menge Normalnatron die Säure neutralisirt und dadurch einer Lösung des gerbsauren Kupferoxydes vorgebeugt. Es wurden fixirt 123,6 Proc. des Bindegewebes. Es hat also eine Mehraufnahme von circa 21 Proc. an Gerbsäure stattgefunden bei Gegenwart einer grösseren Menge Säure in der Bindegewebslösung. Der erhaltene Niederschlag ist bräunlich, nach dem Trocknen spröde und brüchig, und giebt beim Auswaschen mit kaltem Wasser nur geringe Mengen Gerbsäure an dieses ab. Dieser Niederschlag ist sowohl beim Aufbewahren in nur feuchtem Zustande, wie auch unter Wasser, äusserst haltbar und widersteht der Zersetzung und Fäulniss in hohem Grade. Er ist in dieser Beziehung mit lohgarem Leder zu vergleichen; die Gerbsäure bildet die schützende Hülle, sie bewirkte die Ausscheidung und war im Stande, sich bei der Fällung sofort auf alle Theile des Bindegewebes niederzuschlagen, da dieselben vollständig frei in der Flüssigkeit vertheilt waren. Bei der Lederbildung muss die Gerbsäure in das Innere der Haut, deren frühere Beschaffenheit und Form erhalten bleiben soll, eindringen; bei der geringen Diffusionsfähigkeit der Gerbsäure dauert die Sättigung, je nach der Stärke der Haut, lange Zeit. In vorliegendem Falle war nach Fällung des Bindegewebes noch Gerbsäure in Lösung und das Bindegewebe hatte die grösste Menge, welche es aufzunehmen fähig war, absorbirt. Es genügen aber auch weit geringere Mengen Gerbsäure, als in diesem Falle aufgenommen sind, um eine vollständige Ausscheidung des Bindegewebes zu bewirken; es nimmt dann die in der Flüssigkeit vorhandene Gerbsäure bis auf Spuren auf, und der Niederschlag ist je nach der Menge der Aufnahme schwächer gefärbt. Da ein Anhaltepunkt für die Maximalaufnahme des Bindegewebes durch vorstehende Versuche gegeben und der Gehalt der Gerbsäurelösung bekannt war, so stellte Verf. sich verschiedene Fällungen mit verschiedenen zur Sättigung unzureichenden Mengen Gerbsäure dar und fand, dass mit der Menge der fixirten Gerbsäure auch die Haltbarkeit und Widerstandsfähigkeit des Niederschlages an der feuchten Luft wie auch gegen die Einwirkung schwachsaurer und alkalischer Flüssigkeiten wächst und dass dieselbe am grössten bei der Sättigung des Niederschlages ist.

Bei der Prüfung des Säuregehaltes der Bindegewebslösung auf acidimetrischem Wege wurde beobachtet, dass die Lakmuslösung ebenfalls im Stande ist, sämmtliches Bindegewebe zu fällen und dass der Niederschlag entweder den Farbstoff vollständig oder unvollständig aufnahm, je nach der Menge der zugesetzten Lakmuslösung. Man kann sich auf diese Weise durch Zusatz verschiedener Mengen Lakmustinctur und Umschütteln verschieden gefärbte Ausscheidu[illegible]llen vom schönsten Hellroth bis

[redacted]

gesättigtem Dunkelroth, und bei unzureichenden Farbstoffmengen ist Flüssigkeit in kurzer Zeit vollständig entfärbt, bis auf einen röthlichen S Auch hier hält die Ausscheidung den Farbstoff hartnäckig zurück und Auswaschen mit kaltem Wasser lässt sich nur wenig entfernen. Verf. z Vollständigkeit halber noch einige andere Farbstoffe, Indigolösung un minlösung hinzu und fand dieselbe Erscheinung, der gelöste Farbstoff das Bindegewebe aus und schlug sich auf dasselbe nieder. Diese N schläge besitzen jedoch gegen äussere Einflüsse nicht die Widerstandfäh wie die Fällung des Bindegewebes durch Gerbsäure; die gefärbte Su hat ihre Fäulnissfähigkeit und leichte Zersetzbarkeit behalten, eben durch Neutralisation der Säure ausgeschiedenes Bindegewebe, welches im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt wird. In gleicher Weise v Hautstücke, die mit den Farbstofflösungen zusammengebracht wurden und nach bis in's Innere gefärbt und der Lösung Farbstoff entzoge Aufnahmefähigkeit war aber geringer, als bei Fällung gelösten Bindege die gefärbten Hautstücke hatten ebensowenig Haltbarkeit erlangt. nicht zu verkennen, dass hier eine gewisse Gleichmässigkeit der Erschein sowohl bei Aufnahme von Gerbstoff wie Farbstoff vorhanden ist, und beiden Fällen die Aufnahme nach denselben Gesetzen vor sich geht Knapp machte ebenfalls die Beobachtung, dass sich Haut in einer Ind blau, in Nussschalendecoct braun färbt, dass diese Farbstoffe jedoc dem Trocknen der Haut ein von gewöhnlicher Haut nicht verschieden dukt, nur gefärbt und von derselben Steifheit gaben. Beim Koch Gerbsäureniederschlages, der die grösste Menge Gerbsäure enthäl Wasser, geht ohne dass die Verbindung aufgehoben wird, eine Umwa in in Wasser unlösliches Leimtanat vor sich. Der Niederschlag ist voll derselbe, den man auf Zusatz von überschüssiger Gerbsäure zu koc Leimlösung erhält. Beim Kochen der Niederschläge mit unzureic Mengen Gerbsäure, mit Wasser, entstehen nach dem Erkalten gelati braungefärbte Lösungen. Die Gerbsäure hat sich nur mit einem The entstandenen Leimes verbunden und diese Verbindung ist in übersch Leimlösung gelöst geblieben. Die Farbstoffniederschläge bilden na Kochen mit Wasser und Erkalten, mehr oder weniger gefärbte durchs Gallerten; die Farbstoffe gehen mit dem Leim keine unlösliche Verbi ein, sie ertheilen demselben nur eine gleichmässige Färbung. Das durch Farb- wie Gerbstoff ausgeschiedene Bindegewebe war also in de derschlägen noch als solches vorhanden und erst beim Kochen ging di wandlung in Leim vor sich. Die verschiedenen Eigenschaften der N schläge waren nur auf Rechnung der divergirenden Natur der Fällung zu setzen. O. Maschke[1]) veröffentlichte eine Reihe von Versuchen, welche er die Aufnahmefähigkeit verschiedener Porteinkörper für Far lösungen (Carmin und Indigo) nachwies. Thier- und Pflanzencasein; Fi Horn- und Leimsubstanz, ebenso Haut nahmen alle beträchtliche M Farbstoff auf, während Gummi und ähnliche Substanzen, ebenso Alk

1) Journ. für pract. Chemie 1859 LXXVI p. 37—53.

nichts absorbirten. Die erstgenannten Körper besitzen ebenso die Fähigkeit, einer Gerbstofflösung die Gerbsäure zu entziehen und auf sich niederzuschlagen, und erhält die Ansicht, dass die Aufnahme der Gerbsäure und Farbstoffe sowohl auf Haut wie Proteinkörper nach denselben Gesetzen vor sich gehe, dadurch einen weiteren Stützpunkt.

Es blieb dem Verf. nun noch übrig, die Aufnahmefähigkeit des Coriins für Gerbsäure in zwei Lösungen von verschiedenem Gehalt an organischer Säure festzustellen. Die Coriinlösung war dieselbe, welche zu den früheren Versuchen diente und enthielt in 100 K. C. 0,275 Grm. Coriin. Die Aufnahme (107—113 $^0/_0$ des Coriins) stieg, wie der Versuch lehrte, bei grösserem Säuregehalt etwas, jedoch nicht so bedeutend wie bei dem Bindegewebe. In gleicher Weise wie das Bindegewebe, war das Coriin befähigt, durch Farbstofflösungen ausgeschieden zu werden und dieselben auf sich niederzuschlagen. Beide Hauptrepräsentanten der Haut nehmen somit Gerbsäure auf, und ist die Aufnahme im Zustande der feinsten Vertheilung grösser, als bei lohgarem Leder. Nach den Angaben von Lietzmann nimmt bei der Herstellung der Sohlleder die Haut durchschnittlich 60 Proc. Gerbstoff, bei der Darstellung von Oberleder 50 Proc. auf. Müntz fand bei der vollendeten Gerbung nach dem Durchlaufen der Brühen und Aufenthalt in den Gruben sogar eine Zunahme von 82,9 Proc.

Der Erfahrungssatz, dass mit dem Grade der Vertheilung der Hautbestandtheile die Aufnahmefähigkeit für gerbende Substanzen zunimmt, findet sich also auch hier bestätigt. Im Oberleder ist die Structur der frischen Haut nach der vollendeten Gerbung durchaus erhalten und für die Beobachtung am zugänglichsten; die Enthaarung durch Kalk entfernte das Coriin zum grossen Theil, die spätere Behandlung sättigte sowohl das noch vorhandene Coriin wie das Bindegewebe vollständig mit Gerbstoff. Die Gerbsäure lagerte sich gleichmässig auf allen freiliegenden Fasern ab, ohne deren Geschmeidigkeit und Verschiebbarkeit zu beeinträchtigen.

Bei der Fabrikation der Sohlleder wird durch die combinirte Einwirkung der Säure und des Gerbstoffes zunächst möglichst feine Zertheilung der Fasern und Quellung sowohl des Coriins wie auch des Bindegewebes bewirkt. Das Eindringen grösserer Wassermengen in alle Theile der geschwellten und aufgegangenen Haut gestattet auch der in Lösung befindlichen Gerbsäure gleichmässig in alle Theile der Haut nach und nach vorzudringen und sich daselbst abzulagern. Eine zusammenziehende Wirkung kann nicht stattfinden, da die Menge der Gerbsäure im Verhältniss zur organischen Säure zu gering ist. In den einzelnen Farben steigt sowohl der Gerbstoff- wie auch der Säuregehalt; die Ablagerung der Gerbsäure sowohl wie auch die Aufrechterhaltung der Schwellung wird dadurch begünstigt. Die Wirkung der Gerbsäure und organischen Säure ist eine vollständig ineinandergreifende. Während die organische Säure durch den Gerbstoffgehalt der Flüssigkeit gehindert wird, ihre lösende Wirkung auf Bindegewebe zu weit auszudehnen, findet im anderen Falle die Reaction adstringirender Gerbsäurewirkung statt. Beim Durchlaufen der einzelnen Farben verliert ein Theil des Bi
seine Structur und die Gerbsäure fixirt dasselbe ir

[redacted]

Innern der Haut. Der grössere Theil des Bindegewebes widersteht j
und die fortgesetzte Aufnahme von Gerbstoff ist ein immer wachsendes S
mittel gegen die Einwirkung der organischen Säure. Im anderen F
ist Gerbsäure wieder nicht im Stande die Schwellung aufzuheben, d
die Menge der organischen Säure wächst und ihr die Waage hält. Ge
und organische Säure kämpfen somit gewissermassen stets um die Ob
Nach dem Durchlaufen der einzelnen Farben genügt die abgelagerte
von Gerbstoff, eine schützende Hülle zu bilden und bei Berührung
überschüssigen Gerbsäure in den Gruben ein sofortiges starkes Zus
schrumpfen zu verhüten. Die Poren bleiben vielmehr geöffnet, g
das weitere Eindringen von Gerbstoff und damit die Sättigung der
Haut. Dass durch die organische Säure die glatte Oberfläche der ei
Fasern, welche nicht die Structur verloren haben, verloren geht und
ein innigeres Anhaften des Gerbstoffes erzielt wird, ist ebenfalls anzun
Die Starrheit des Produktes wird hervorgebracht durch die grössere
des Coriins in Verbindung mit Gerbsäure und durch Fixiren eines
des Bindegewebes im structurlosen Zustande. Grössere Dichte wir
mechanisch durch Klopfen hergestellt. Man hat aus dem Umstand
sich aus dem Oberleder nach der Methode von Stenhouse durch
mit Wasser unter Druck und Zusatz von Kalk, Leim gewinnen läs
Sohlleder dagegen nicht, auf eine Verschiedenheit der Verbindung de
säure in beiden Lederarten überhaupt geschlossen. Es dürfte jedoc
Verschiedenheit des Verhaltens vielmehr daran liegen, dass durch das i
Anhaften des Gerbstoffes im Sohlleder überhaupt ein grösserer Wid
hervorgebracht wird, der die Leimbildung erschwert; wenn dieselbe
eintritt, dass dann die Menge des Gerbstoffes hinreicht um mit dem L
in Wasser unlösliche Verbindung zu bilden. Da nun das Kalkhydr
ein beschränktes Lösungsvermögen besitzt, das Leimtannat aber in
unlöslich ist, so wird eine Umsetzung und Leimbildung nicht stat
Giebt man jedoch dem Leimtannat durch Zusatz einer zur Lösung hin
den Menge fertigen Leimes Gelegenheit, sich aufzulösen, so dürfte
reichendem Druck das Verhalten des Sohlleders von dem des Ob
nicht verschieden sein. Im Oberleder wird überschüssiger Leim
Kochen mit Wasser gebildet, worin sich das Tannat auflösen kann, d
setzung wird dadurch erleichtert. Die Verbindung der Haut mit Ge
in beiden Ledersorten ist gleicher Art; die Verschiedenheit der physika
Beschaffenheit ist dadurch bedingt, dass der Zustand des Bindegewel
die Coriinmenge in beiden Lederarten verschieden ist.

Aus seinen wahrhaft ausgezeichneten Arbeiten zieht der Verf. f
Schlüsse, wobei er hauptsächlich die Frage ventilirt, ob die Verb
der Haut mit den Gerbstoffen eine chemische sei. Nach seinen B
tungen war die Aufnahmefähigkeit der Hautbestandtheile für Gerbsub
verschieden je nach dem Grade der Vertheilung derselben und ging
nach bestimmten unabänderlichen Verhältnissen vor sich. Eine gleiche
Gerbsäure konnte sehr verschiedene Mengen Bindegewebe aus einer
ausscheiden und die Aufnahme an Gerbsäure richtete sich nach der

ie in Lösung war. Das Bindegewebe besitzt auch nach der Vereinigung it Gerbstoffen noch die Fähigkeit, sich in derselben Weise umzuwandeln, ie in unverbundenem Zustande und das Umwandlungsprodukt, der Leim, eht je nach der Natur des Gerbmittels mit diesem eine Verbindung ein oder cht. Die Haut theilt die Fähigkeit, Gerbstoffe und Farbstoffe aufzunehmen, it anderen Körpern, z. B. Proteinsubstanzen, Kohle, thierischen Fasern; e Natur der Wirkung ist dieselbe, der Grad bei den einzelnen Körpern ver-hieden. Es muss desshalb die Annahme einer chemischen Verbindung wischen Haut und Gerbsubstanzen verneint werden. Dagegen ist die Haut efähigt, aus Lösungen nur bestimmte Verbindungen aufzunehmen; sie ver-ag zu diesem Zwecke Doppelsalze zu zersetzen und aus Neutralsalzen ba-sche Verbindungen abzuscheiden. Dasselbe Vermögen besitzen andere ierische Fasern, Seide und Wolle, ebenso Kohle, alles Körper, welche den etreffenden Lösungen vermöge ihrer faserigen oder porösen Structur eine rosse Oberfläche darbieten und deren mechanische Kraft auf die Lösung so eit geht, dass sie im Stande ist die Affinitäten der Verbindungen zu über-inden und einzelne Glieder derselben aufzunehmen. Die Einwirkung ist heils auf chemische, theils auf physikalische Gesetze zurückzuführen und ge-ört in die Kategorie der sogenannten Contactwirkungen.

Die Produkte der Weiss- und Lohgerberei sind verschiedener Art und ie Eigenschaften derselben abweichend. Man hat daraus auf verschiedene 'erbindungen in beiden Fällen geschlossen. Des Verf.'s Beobachtungen führen hn zu der Ansicht, dass der Unterschied einzig und allein in der sehr ver-chiedenen Natur der Gerbsubstanzen beruhe, dass dagegen die Aufnahme ler Substanzen nach denselben Gesetzen vor sich geht. Verschieden ist edoch die Verwandtschaft der Haut zu den einzelnen Gerbsubstanzen und lie Kraft mit welcher dieselben von der Haut festgehalten werden. Sowohl Alaun, wie auch Gerbsäure sind im freien Zustande im Wasser löslich. Nach Aufnahme von der Haut gelingt es nicht, die Gerbsäure durch Behandlung nit Wasser zu entfernen; Alaun dagegen lässt sich mit Leichtigkeit wieder uswaschen. Diese Verschiedenheit der Kraft, womit die Gerbsubstanzen on der Haut zurückgehalten werden, bedingt auch deren grössere oder ge-ingere Widerstandsfähigkeit und Haltbarkeit. Die Gerbsäure bildet im ohgaren Leder einen Schutz für die Faser; dieser Widerstand muss beim Kochen mit Wasser erst überwunden werden und die Leimbildung geht dess-halb schwieriger vor sich. Gleichzeitig ist der Uebergang in Leim mit einem Unlöslichwerden desselben verknüpft, da die Gerbsäure nicht freigegeben wird, sondern gebunden bleibt. Nur überschüssiger Leim vermag diese Ver-bindung zu lösen. Das Thonerdesalz hat keine Neigung mit Leim eine un-lösliche Verbindung einzugehen; kaltes Wasser schon löst es von der Haut uf, beim Kochen geschieht die Auflösung noch leichter und der Uebergang les Bindegewebes in Leim hat keine Schwierigkeit. Durch manche Manipu-ationen, z. B. durch Niederschlagen als Thonerdeseife mittelst eines späteren Seifenbades, kann die Alaungerbung gewissermassen ächter und widerstands-fähiger gemacht werden. Dieses Verfahren ist analog manchen Proce n der Färberei, welche zum Zweck haben, Beizen und Farbst

die Faser zu befestigen. Es sind ja überhaupt die Erscheinungen beim Gerben der thierischen Haut mit denen beim Färben der stickstoffhaltigen animalischen Faser so übereinstimmend, dass man beide Processe denselben Gesetzen zuschreiben muss. Nur der Zweck der Gerberei und Färberei ist wesentlich verschieden, wie auch die physikalische und chemische Beschaffenheit der daraus hervorgehenden Produkte. Diese Beschaffenheit ist abhängig von den weit auseinandergehenden Eigenschaften der Fasern selbst wie der zu beiden Operationen anzuwendenden Verbindungen.

Das Verhalten der Haut gegen Gerbsubstanzen, das der thierischen Fasern gegen Farbstoffe, endlich das Verhalten der Kohle gegen beide Körperklassen gehören zu denjenigen Erscheinungen, die man allgemein mit dem Namen Flächenanziehung belegt.

Neue Gerbematerialien (Holz der Muskito- und der Lebenseiche[1]) in Texas. Der westliche Theil von Texas, früher zum grossen Theil kahle Prairie, wandelt sich schnell in ein dicht mit Holz bewachsenes Land um. Die beiden hauptsächlich vorkommenden Baumarten sind die Muskito- und die Lebenseiche. Das Holz dieser beiden Bäume ist sehr reich an Gerbsäure. Das Holz des Muskito ist so reich an Gerbsäure, wie die beste Rinde. Während die gewöhnlichen Gerbematerialien im Anfange hauptsächlich auf die Oberfläche der Haut wirken, und dabei in warmen Klimaten die Gefahr vorliegt, dass das Innere derselben sich zersetzt, bevor es von der Gerbsäure erreicht wird, übt die Brühe des Muskitoholzes von vorn herein innen und aussen in gleichem Grade ihre conservirende und gerbende Wirkung aus, wie man an Einschnitten der Haut erkennen kann. Die vollständige Gerbung erfolgt schnell, und das erzeugte Leder ist von ganz vorzüglicher Güte, stark und dauerhaft. Das Holz der Lebenseiche wirkt bei der Anwendung zum Gerben eben so, wie das Holz der Muskitoeiche, hat aber vor diesem noch folgende Vorzüge: 1) Es enthält noch mehr Gerbsäure. Park, welcher die Fähigkeit zu gerben an diesen beiden Hölzern entdeckte, machte von beiden ein Extract und liess diese Extracte analysiren. Das Extract des Muskitoholzes ergab 30 Proc., dasjenige des Holzes der Lebenseiche 50 Proc. Gerbstoff. 2) Behufs der Erzielung von Prima-Leder muss die Brühe bekanntlich eine eigenthümliche Masse, die „Blume", erzeugen. Mehrere Gerbematerialien, z. B. die Schwarzeichenrinde, liefert dieselbe im Ueberfluss, andere weniger, und dann wird das Leder dünn, leicht und brüchig. Die Kastanieneichen-Brühe liefert es in richtiger Quantität, weshalb das mit derselben gegerbte Leder das beste ist. Die Versuche des Park mit dem Holze der Lebenseiche zeigen nun, dass dasselbe die „Blume" im richtigen Verhältniss besitzt und ein Leder gerbt, welches in jeder Beziehung die Bezeichnung „Prima" verdient. Ein deutscher Gerber in Seguin (Texas) verwendet die Brühe des Lebenseichenholzes zum Gerben in kleinem Maassstabe, und ist, obgleich an deutsche Gerbematerialien gewöhnt, der Ueberzeugung, dass das Holz der Lebenseiche das beste Material ist.

---

1) Nach der Gerber-Zeitung 1872 durch Polyt. Centr. 1872 p. 1026.

W. R. Lake[1]) schlägt folgende (in England für L. F. Robertson New-York patentirte) Behandlung von Häuten vor. Um Häute, vor sie gegerbt werden, zu enthaaren, behandelt man sie mit Syrup oder nst einer zuckerhaltigen Flüssigkeit, und darauf mit einer Aetzalkalisung.

Cogan[2]) construirte eine Lederzurichtmaschine (zum Zuchten, dem sogen. Pantoffeln, Krispeln und Glasiren des Leders dienend). ir verweisen auf die mit Abbildungen versehene Abhandlung.

W. Eibner[3]) schildert die Merkmale der Erkennung der Quatät des Transmissionsriemen-Leders.

Känguruh- und Alligator-Leder. Im Sommer 1872 ist in t. Francisco eine Ladung von 7000 Känguruh-Fellen aus Australien angeommen. Diese Felle wurden von verschiedenen Gerbern aufgekauft und zu eder verarbeitet. Sie sind dünn und zart und geben ein sehr geschmeidiges eder, welches dem Regen besser widersteht und auch weniger bricht, als albleder. Gegerbte Alligator-Häute aus Mexiko und Mittel-Amerika sind ar nicht seltene Artikel auf dem Markte von St. Francisco und werden viel u starkem und wasserdichtem Schuhwerk verarbeitet. —

Künstliches Leder. Zur Darstellung von sogen. künstlichem Leder nd neuerdings in England mehrere Patente[4]) ertheilt worden. So will E. C. ickers in London Abfälle von Baumwollgespinnsten etc. zu Brei zertampfen und den Brei in Streifen etc. formen, die mit einer Mischung von einöl, Gummi, Baryt, Asphalt, Bienenwachs, Bleizucker und Eisenoxyd übertrichen und getrocknet werden. So zubereitet soll die Masse das Ansehen on mattem, weichem Leder haben; will man derselben das Aussehen von ackleder geben, so setzt man zu der obigen Mischung noch etwas Copalarz, Berlinerblau, Zinkvitriol und Salpetersäure. — W. J. Gale und V. W. Boyden in Bristol wollen Lederabfälle zerfasern oder zu Pulver ahlen, mit Schwefel- oder Salpetersäure erwärmen, darauf in alkalischem nd schliesslich reinem Wasser waschen, mit Leim versetzt erhitzen und in ie gewünschten Formen rollen und trocknen. Mittelst Zusatz von Theer oll ein dem Kautschuk ähnliches Material erzeugt werden. — C. Muraori in Turin will Gewebe von Baumwolle, Leinen, Wolle in eine heisse ösung von Leim und Alaun tauchen, in warmer Luft trocknen, vor dem ollständigen Trocknen aber mit fein gepulvertem Talk überpinseln. Eine erartige Masse soll sich für Schuhe, Sattelüberzüge, Maschinenriemen etc. ignen.

J. Harrington und W. F. Richards[5]) liessen sich künstliches eder (für England) patentiren. Eine Mischung von Glycerin und Leim — etwa drei Theile des Letzteren auf einen des Ersteren — der man, wenn

1) W. R. Lake, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1
2) Cogan, Scientif. American 1872 Mai p.
3) W. Eibner, Techn. Blätter 1871 IV p
4) Deutsche Industriezeitung 1872 p. 348.
5) J. Harrington u. W. F. Richards, Gesellschaft 1872 p. 442.

Biegsamkeit erfordert wird, etwas gekochtes Leinsamenöl, wenn Elasticität, etwas Kautschuk zugesetzt hat; wird heiss auf ein Gewebe aufgetragen und gepresst. Die erhärtete und abgekühlte Oberfläche wird mit einer Lösung von Chromalaun oder einem andern Alaun, oder schwefelsaurem Eisenoxyd übertüncht. Ueber diese Tünche mag, wenn so gewünscht, dann noch eine wasserdichte Composition aufgetragen werden. —

Leim.

Flüssiger Leim. Eine Auflösung von 1 Theile Meliszucker in 3 Thln. Wasser, bemerkt C. Puscher[1]) (in Nürnberg), ertheilt, auf Papier gestrichen, diesem weder Glanz noch Bindekraft, denn der getrocknete Anstrich haftet beim Anfeuchten nicht an den Fingern; fügt man jedoch der Zuckerlösung den vierten Theil des angewandten Zuckers abgelöschten Kalk hinzu, erwärmt auf 62 bis 75° C. und schüttelt die Mischung während der einige Tagen andauernden Maceration öfters um, so hat sich der grösste Theil des Kalks gelöst und die klare vom Kalkabsatz abgegossene dicklich gewordene Lösung verhält sich wie Gummischleim, ihre Anstriche besitzen Glanz und Bindekraft. — Lässt man 3 Theile zerkleinerten Leim in 12 bis 15 Thln. dieser Zuckerkalklösung aufquellen, so löst sich beim Erwärmen der Leim rasch auf und bleibt nach dem Erkalten flüssig, ohne dabei an Bindekraft, wie dieses bei der Behandlung des Leims mit Säuren der Fall ist, [redacted]

Firnisse und Aehnliches.

F. Sacc[1]) hat seine Untersuchungen über den Firniss und dessen Be-g[2]) fortgesetzt und sich insbesondere mit den Eigenschaften rocknenden Oele beschäftigt. Er hat die (nie bezweifelte) An-on Th. de Saussure bestätigt, dass die Verharzung der gekochten e einer Sauerstoffabsorption zuzuschreiben ist, welche um so schneller , je dünner die Oelschicht und je höher die umgebende Temperatur Bei + 5° C. findet die Oxydation genau halb so rasch statt, als bei Das Leinöl nimmt, indem es sich verharzt, die Häfte seines Gewichtes toff auf.

G. Feichtinger[1]) lieferte eine Beschreibung einer zweckmässigen ichtung zum Lackkochen, wodurch namentlich die so lästigen e unschädlich gemacht werden können. Bekanntlich hört man oft Klagen über die Lackfabriken, wenn sie sich in der Nähe von bewohnten Häusern befinden, weil dieselben nicht nur für die Nachbarschaft belästigend, sondern unter Umständen auch gefahrbringend sind. Belästigend ist die Lackbereitung (durch Kochen von Leinöl) dadurch, dass die beim Kochen des Lackes auftretenden dicken und schweren Dämpfe durch Oeffnungen im Dache oder durch die Fenster und Thüren des Arbeitslokales ungehindert in die äussere Luft austreten. Gefahrbringend für die Nachbarschaft kann das Lacksieden werden, wenn das Leinöl beim Kochen über-, in den Feuerraum abläuft und sich dort entzündet, oder wenn die Kochen sich entwickelnden brennbaren Gase und Dämpfe mit der Flamme eizmateriales in Berührung kommen und sich entzünden, oder, was sel-vorkommt, wenn der Kessel bei längerem Gebrauche am Boden durch-t wird, so dass Oel in den Feuerraum tröpfelt und zur Entzündung t. Durch die vom Verf. vorgeschlagene Einrichtung (Fig. 63), welche en grossen Etablissements Englands, sowie in einer sehr renommirten fabrik in München, welche Lack im Grossen fabricirt, schon seit Jahren wendung ist und sich vollständig bewährt hat, sind alle diese Uebel- vermieden. Von den beiden Kesseln dient der grössere zum Kochen einöls; derselbe muss so geräumig sein, dass er von dem zu kochenden

Fig. 63.



1) F. Sacc, Compt. rend. LXXIII p. 1274; Dingl. Journ. CCIV p. 71. (Vergl. Bericht Balard's im Bullet. de la soc. d'encouragement 1872 Mars p. 105.)

2) Jahresbericht 1869 p. 658.

1) G. Feichtinger, Bayer. Industrie- und Gewerbebl. 1872 p. 18; Dingl. CCIII p. 318; Polyt. Centralbl. 1872 p. 322.

Oele nur zu zwei Drittel des Raumes angefüllt wird; er ist so eingemauert, dass kein Oel beim Uebersteigen in den Feuerraum fliessen kann und dass das Feuer den Kessel nur so hoch umspült, als das Oel im Kessel reicht; auch ist er seitlich mit einer Schnauze versehen, durch welche das allenfalls übersteigende Oel in den zweiten kleineren, tiefer stehenden und nicht geheizten Kessel abfliessen kann. Auf den Kessel wird während des Kochens des Lackes ein gut passender Hut, der mit einem Thürchen zur Beobachtung der Masse im Kessel versehen ist, aufgesetzt; dieser Hut verlängert sich in ein Rohr, welches die Dämpfe und Gase in den Kamin ableitet; in dem Kamin wird ein kleines Feuer aus Holz, Kohlen etc. unterhalten zur Verstärkung des Zuges und zur Verbrennung der Gase und Dämpfe. Der Rost ist ausziehbar, indem er mit Rollen auf Schienen läuft, wodurch das Feuer unter dem Kessel entfernt werden kann, wenn das Oel zu heiss wird, oder wenn durch den durchlöcherten Boden des Kessels Oel abtröpfelt.

F. Springmühl[1]) macht Mittheilungen über die Anwendung der in Collodium gelösten Anilinfarben. Bei einer früheren Beschreibung der Anfertigung der Anilinlacke erwähnte der Verf. die Brauchbarkeit des Collodiums, um auf Glas und Glimmer farbige Ueberzüge zu erhalten. Weitere Versuche bewiesen ihm, dass gefärbtes Collodium noch einer weit ausgedehnteren Anwendung fähig und besonders den Anilinlacken vielfach vorzuziehen ist. Man stellt das gefärbte Collodium auf folgende Weise dar: Schiessbaumwolle, welche besonders zu diesem Zwecke bereitet

[redacted]

hohem Fettgehalt, aber feinflüssiger als Baumöl, und ist dieses Oel für schnell laufende Maschinen, besonders leichte Transmissionen und Spinnereimaschinen bestimmt, dagegen nicht verwendbar für Dampfmaschinen und schwere Triebwerke. Der Preis beträgt pro Zollcentner $14^{2}/_{3}$ Thlr. B. Maschinenöl für Dampfmaschinen, Locomotiven und schwere Triebwerke pro Centner $17^{3}/_{4}$ Thlr. C. Kernöl als Specialität für Arbeits- und Werkzeugmaschinen, Eisenbahnfuhrwerke (ausser Locomotiven), mechanische Webstühle etc., Preis $14^{3}/_{4}$ Thlr. D. Para-Oel, mit den guten Eigenschaften des besten gereinigten Vulcanöles übereinstimmend, conservirt die Maschinentheile vollkommen, ist vorzugsweise für leichte Gangarten bestimmt und begünstigt ausserordentlich eine rasche Bewegung der Maschinen. Preis $12^{5}/_{6}$ Thlr. Es ist sonach jedem Oel sein ganz bestimmter Wirkungskreis zugewiesen, und ist es, eben weil das Oel für diesen bestimmten Zweck nach streng wissenschaftlichen Grundsätzen zusammengesetzt ist, ein entschiedener Fehlgriff, z. B. das Spindelöl, das nur für leichte Maschinen in Verbrauch kommen soll, auch bei Dampfmaschinen zu verwenden; ein günstiges Resultat ist deshalb auch niemals damit zu erlangen. Wohl jeder Fabrikant kennt die Schwierigkeit, bei den Arbeitern etwas Neues einzuführen; an der Unachtsamkeit der Leute scheitert daher auch zumeist die Einführung dieses Oeles, denn da dasselbe dünnflüssiger ist als Baumöl, also auch verlangt, dass man öfter, dagegen quantitativ weniger einöle, so muss, im Anfang wenigstens, dem Einölen eine grössere Aufmerksamkeit zugewendet werden und erscheint es daher für gut, die Leute nach und nach an dieses Oel zu gewöhnen, indem man zuerst nur ein Achtel, dann ein Viertel etc. dieses Oeles dem Baumöle zusetzt, bis man endlich zu dem gewünschten Mischungsverhältniss von Baumöl und Lepenau-Oel gelangt oder das letztere, wie das durchaus nicht ausgeschlossen und in vielen und bedeutenden Etablissements eingeführt ist, unvermischt, also ohne allen Baumölzusatz, in Anwendung bringt.

A. Ford[1]) (in London) liess sich folgende Behandlungsart von Pflanzenölen (für England) patentiren. Leinsamenöl oder sonst ein Pflanzenöl wird, anstatt es zu kochen, mit Kupfervitriol behandelt, um es für gewerbliche Zwecke nutzbar zu machen.

A. M. Clark[2]) (in London) liess sich (in England für C. Dubois in Marseille) ein Patent auf einen Anstrich geben. Um Schiffsböden gegen Fäulniss und Corrosion zu schützen, wird der Anstrichfarbe eine Mischung von Theerölen und arsensaurem Quecksilber beigemengt.

B. H. Wood[3]) empfiehlt folgenden Schutzanstrich. Der getrocknete Saft der Euphorbien in Terpentinöl, Benzol u. s. w. gelöst giebt einen vorzüglichen Schutzfirniss für Schiffböden, Holz und Eisenmaterialien gegen Fäulniss und Oxydation.

---

1) A. Ford, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 396; Chem. Centralbl. 1872 p. 400.

2) A. M. Clark, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 18

3) B. H. Wood, Berichte der deutschen chem. Gesell-

J. Webster[1]) (in Birmingham) empfiehlt folgende Bleifarbe. Geschmolzenes Blei mit Schwefel gemengt, abgekühlt, gepulvert, mit Oel oder Wasser angerieben, liefert einen guten Schutzanstrich für dem Seewasser ausgesetzte Materialien.

J. Macintosh[2]) (in London) empfiehlt folgendes Pflastermaterial. Natürlicher Asphalt, Pech oder sonst ein Bitumen wird von allen erdigen Bestandtheilen gereinigt und dann mit zerkleinerten Holzfasern oder Hanfabfällen u. dgl. vermengt. So bereitetes Material zeichne sich durch Plasticität aus.

J. Boyers und G. M. Soares[3]) empfehlen folgende Vorschrift zu künstlichem Asphalt. Das bei der Darstellung von Paraffinölen gewonnene blaue Oel wird mit Pech und Aetzkalk gekocht, diesem Gemisch Sägemehl, Lehm und Eisenschlacke zugesetzt, und dieses Material in Blöcke geformt oder direct auf Strassen u. s. w. ausgegossen. Die Oberfläche wird dann mit Eisenfeilspänen bestreut.

Ein inniges Gemenge von Bitumen, Paraffinöl und Kalksteinen erhitzt, dann getrocknet, liefert eine von Sommerhitze und Winterkälte unabhängige Asphaltmasse, die sich W. R. Lake[4]) (für Sandemack und Scharf in Jersey) patentiren liess.

Bresson[5]) schlägt folgende künstliche Asphaltmasse vor. Irgend ein Harz wird in einem flüchtigen Lösungsmittel gelöst und diese Lösung vermengt man mit Kalksteinstückchen, deren Poren das mit der Lösung eingetretene Harz zurückhalten, während die Flüssigkeit sich verflüchtigt.

wichse darstellen. Man verwendet 50 Grm. gereinigte Potasche (kohlensaures Kali), 0,2 Liter Wasser und 250 Grm. Wachs. Diese drei Stoffe bringt man in einem Gefäss zum Sieden, wobei fortwährend gut umgerührt werden muss. Es bildet sich eine dickflüssige Masse, welche so lange gekocht wird, bis sie ganz gleichförmig ist und bis, auch wenn man das Gefäss vom Feuer nimmt, sich keine wässerige Flüssigkeit mehr unter der Masse abscheidet. Eine oder zwei Minuten langes Sieden genügt meistens. Dann ist das Gefäss vom Feuer zu nehmen und die dickflüssige Masse sehr vorsichtig mit kochendem Wasser zu verdünnen.

C. Puscher[1]) (in Nürnberg) macht darauf aufmerksam, dass die concentrirte Lösung der wasserfreien fettsauren Thonerde in Terpentinöl als Lack Beachtung verdiene. Wenn ihre Anstriche auch nicht den hohen Glanz des Damarlackes besitzen, so zeichnen sich dieselben doch durch grössere Biegsamkeit und besonders dadurch vor allen anderen aus, dass sie, einer hohen Temperatur ausgesetzt, sich nicht verändern, resp. keine Blasen erhalten. Ausser zum Wasserdichtmachen für Stoffe jeder Art möchte daher die Thonerdeseifenlösung zu Ueberzügen für metallene Gegenstände, die einen hohen Wärmegrad erleiden müssen, zu empfehlen sein. An der Luft trocknen die damit überzogenen Gegenstände langsam, dagegen rascher, wenn sie einer Temperatur von 50° C. ausgesetzt werden. Die Bereitung der Thonerdeseife ist bekannt; man giebt einer dünnen kochenden Kernseifenlösung so lange Alaun oder schwefelsaure Thonerdelösung zu, als noch eine Abscheidung von weisser wasserhaltender Thonerdeseife erfolgt, wäscht letztere mit heissem Wasser zur Entfernung der anhängenden Salzlösungen aus und befreit sie durch Erwärmen von ihrem Hydratwasser. Hierdurch wird sie transparent wie Glycerinseife und in jedem Verhältniss in warmem Terpentinöl löslich. Mit Verlust von Terpentinöl kann man auch sofort nach dem Ausfällen und Waschen der Thonerdeseife das Hydratwasser derselben durch Erhitzen mit Terpentinöl verjagen. Wenn die Lösung dick und klar wie Damarlack geworden, ist der Lack fertig.[2]) (Eine Lösung von Thonerdeseife in Leinölfirniss wurde vor Jahren schon von Varrentrapp als Steinkitt vorgeschlagen. D. Red.)

Literatur.

L. Meyn, Der Asphalt und seine Bedeutung für den Strassenbau grosser Städte. Halle 1872. Buchhandlung des Waisenhauses.

Es giebt einzelne Kapitel in allen Wissenschaften, namentlich in den gewerbliche Dinge betreffenden, in denen sich Irrthümer lange Jahrzehende hindurch „wie eine ew'ge Krankheit" fortschleppen. In den angewandten Naturwissenschaften ist ein solches Kapitel das vom „Asphalt", über welchen die Lehr- und Handbücher

---

1) C. Puscher, Kunst und Gewerbe 1872 p. 164; Deutsche Industriezeit. 1872 p. 365.

2) Die Thonerdeseife (Alu[illegible]nitat) wird weit vortheilhafter direct durch Verseifung [illegible] (Natrium-Aluminat) dargestellt. Vergl. die Abh[illegible]rich [illegible] p. 401. D. Red.

der Mineralogie (das klassische Werk von Hausmann nicht ausgenommen), die der Waarenkunde und — ich bekenne es offen und bedauere es tief — auch die neueren Handbücher der chemischen Technologie, viel Unrichtiges und Mangelhaftes enthalten. Der Verf. der in Rede stehenden Schrift hat es zum ersten Male — wenn wir von Leon Malo's Abhandlung über den nämlichen Gegenstand (vergl. Jahresbericht 1861 p. 668) absehen — unternommen, den Begriff Asphalt genau zu präcisiren und eine kritische und chronologische Uebersicht zu geben über das Vorkommen und den Ursprung des Asphaltes, über die Urheber der Asphaltindustrie (Dr. Eirinis — 1712 — ist der Auffinder der Asphaltsteinlager im Val de Travers und der Erste, der Asphalt in der noch heute üblichen Weise zu verwenden lehrte; Graf Sassenay — 1832 — der Besitzer der Gruben und Fabriken in Seyssel bei Genf ist der eigentliche Begründer der modernen Asphaltindustrie) und über die zweckmässigste Art und Weise seiner Verwendung zum Strassenbau. Die Broschüre, welche, beiläufig bemerkt, von dem bei deutschen Gelehrten bekanntlich nicht häufigen Talent der gefälligen, lesbaren Darstellung des Verf.'s ein glänzendes Zeugniss ablegt, sei den Architekten, den Gemeindeverwaltungen und Bauräthen unserer Städte dringend empfohlen. Der Mineralog und Geolog, der Waarenkundige und Technolog werden in Meyn's Schrift eine Fülle anregender und berichtigender Bemerkungen finden. R. W.

Kautschuk und Guttapercha.

T. M. Blossom[1]) hat seine Abhandlung über Kautschuk und Guttapercha[2]) fortgesetzt.

A. W. Wright[3]) stellte Versuche an über die Wirkung des Ozons auf vulkanisirtes Kautschuk (Ebonit). Zur Sommerzeit ist es oft sehr schwierig, die Holtz'sche Elektromaschine zu bedeutender Wirksamkeit zu bringen oder auch nur länger als einige Minuten darin zu erhalten. Es findet sich, dass die Ebonit-Stützen ihr Isolationsvermögen in grossem Maasse verloren haben und in solchem Grade leitend geworden sind, dass sich mehrere Zoll entfernt von den Orten, wo sie die metallenen Theile tragen, ansehnliche Funken aus ihnen ziehen und dass sie somit den grösseren Theil der Ladung entweichen lassen. Dies ist gewöhnlich der Fall, wenn die Maschine nach häufigem Gebrauch einige Wochen lang in der wärmeren Jahreszeit unbenutzt gestanden hat. Die Oberfläche des Ebonits wird hygroskopisch und verdichtet auf sich auf eine beträchtliche Menge Feuchtigkeit. Nachdem der Verf. bemerkt hatte, dass diese Feuchtigkeit einen sauren Geschmack besass, untersuchte er sie näher und fand, dass sie Schwefelsäure war. Die Gegenwart derselben erklärt zur Genüge die mangelhafte Isolation. Aehnliche Niederschläge fanden sich auch auf den Bekleidungen zweier Inductionsapparate, nachdem sie einige Zeit gebraucht worden waren. Da kein schwefelhaltiger Körper bei dem Apparat angewendet war, so stammte die Schwefelsäure offenbar aus dem Ebonit selbst her. Der erste Gedanke war, dass dasselbe bei dem Process der Vulkanisation so stark erhitzt worden,

---

1) T. M. Blossom, Monit. scientif. 1872 Nr. 361 p. 85; 363 p. 232; 364 p. 327; 366 p. 521.
2) Jahresbericht 1871 p. 847.
3) A. W. Wright, American Journ. (3) IV p. 29; Poggend. Annal CXLVI *p. 626; Polyt.* Centralbl. 1872 p. 1303.

dass der Schwefel sich oxydirte; allein da die schweflige Säure, wenn sie gebildet worden, durch die Hitze verjagt sein würde, so konnte sie schwerlich als die Quelle der Schwefelsäure angesehen werden, zumal die letztere erst nach dem Gebrauch der Maschine erschien. Bekanntlich wird aber das vulkanisirte Kautschuk vom Ozon angegriffen; die gewöhnlichen Kautschukröhren, durch welche dasselbe geleitet ist, werden sogar schnell durchbohrt. Am wahrscheinlichsten erschien es also, dass die Säure das Resultat der Einwirkung des Ozons auf das Ebonit sei. Diese Vermuthung wurde durch besondere von dem Verf. angestellte Versuche, die in unserer Quelle beschrieben sind, bestätigt. So wie das Ebonit vom Ozon zersetzt wird, verbindet der Sauerstoff sich sofort mit dem ausgeschiedenen Schwefel zu schwefliger Säure und diese wird unter Beihilfe der atmosphärischen Feuchtigkeit durch die fortgesetzte Wirkung des Ozons in Schwefelsäure verwandelt. Die Absorption der atmosphärischen Feuchtigkeit durch die schweflige Säure verursacht den beobachteten thauähnlichen Niederschlag. Der nachtheiligen Wirkung auf die Isolatoren kann abgeholfen werden, wenn man die Säure mit einer Substanz neutralisirt, die keine hygroskopische Verbindung bildet oder das Isolationsvermögen des Ebonits nicht schwächt. Der Verf. hat gebrannte und kohlensaure Magnesia mit gutem Erfolg angewendet. Ein wenig einer dieser Substanzen wird auf weiches Tuch oder Gemsleder gestreut und damit das Ebonit abgerieben. Der Ueberschuss wird mit feuchtem Tuch entfernt und dann die Oberfläche nach Trocknung, Reinigung und Polirung durch Reiben mit weichem Wollenzeuge sehr schwach mit Schwefelkohlenstoff befeuchtet. Da das Ebonit von letzterer Substanz angegriffen wird, so darf von derselben nur so viel angewendet werden, als nöthig ist, das Poliren zu erleichtern, ohne die Oberfläche zu verletzen. Das Ebonit wird durch diesen Process etwas entfärbt; allein die Farbe lässt sich durch Abreiben mit Oel wieder herstellen oder stellt sich nach einiger Zeit von selbst wieder her.

J. Syme[1]) veröffentlichte eine Abhandlung über die mechanischen Anwendungen des vulkanisirten Kautschuks (z. B. zu Klappenventilen der Schiffsdampfmaschinen; als Packung für Dampfmaschinen; zu Kautschukventilen der Speisepumpen; zu Kolben und Ventilen der Pumpen; zur Schwefelsäurepumpe; zu Säurepumpenkolben; zum Ausfüttern der Behälter für heisse Alaunlösungen; als Ueberzug auf Metallwalzen für Zeugdruckereien, Bleichereien, Färbereien und Papierfabriken; als Federn für die Buffer; als Bandagen für die Räder; zu Billardbändern etc.).

In der letzten Zeit kam aus Australien eine Substanz unter dem Namen Coorongit in den Handel, welche alle Eigenschaften des gewöhnlichen Kautschuks darbietet. Ihr Name rührt von ihrem Vorkommen in Coorong her, woselbst sie am Rande einer bedeutenden Landdepression in mässig dicken Schichten auf dem Sande liegend angetroffen wird. Nach einer Mittheilung Dyer's[2]), welcher alle Aeusserungen der australischen Gelehrten

1) J. Syme, Bulletin de la soc. d'encouragement 1872, Juin, p. 301; Dingl. Journ. CCV p. 281.
2) Journ. of Botany 1872, April, 213; Naturforscher 18[illegible] Polytechn. Centralbl. 1872 p. 960.

über diese Substanz studirt hat und auszüglich mittheilt, kann an einen vegetabilischen Ursprung dieser Substanz deshalb nicht gedacht werden (?), weil das Verhältniss des Kohlenstoffes, Wasserstoffes und Sauerstoffes in derselben nach den Analysen von Bernays nicht ein derartiges ist, wie es ihre Vereinigung zu einem Kohlehydrate fordern würde. Vielmehr spricht die Zusammensetzung für einen Kohlenwasserstoff, und das Coorongit wäre hiernach, ähnlich wie das Petroleum, mit dem es vielleicht in genetischem Zusammenhange steht, eine mineralische Substanz. Wie es aber in dieser eigenthümlichen Form abgelagert worden, müssen weitere Untersuchungen ergeben. (Der Coorongit ist wohl identisch mit dem Mineralkautschuk Australiens?[1]) D. Red.)

Holzconservation.

Melchior Hock[2]) macht beachtungswerthe Vorschläge zur Conservirung des Holzes mittelst Paraffin. Der Vorschlag, Paraffin für diesen Zweck zu verwenden, ist allerdings nicht neu; schon im Jahr 1862 wurde er von den Gebrüdern J. C. und G. Leuchs[3]) angeregt. Sie empfahlen, das Holz in Paraffin zu kochen, mit Paraffin zu überziehen oder in mit Paraffin getränktes Papier einzuhüllen, Vorschläge, denen keine praktische Bedeutung zuerkannt werden kann. Das Paraffin, welches bekanntlich einer der indifferentesten Körper gegen jederlei Einflüsse ist, kann nur dann nutzbringend bei der Holzconservirung wirken, wenn man es in Form von Lösungen in Anwendung bringt. Man imprägnirt trocknes Holz mit der Paraffinlösung, lässt dann die überschüssige Flüssigkeit abfliessen und destillirt den noch im Holz enthaltenen Rest des Lösungsmittels bei erhöhter Temperatur ab. Als passendstes Lösungsmittel wäre das Ligroin (Petroleumäther, Kerosen etc.) in Anwendung zu bringen. Selbstverständlich ist das Paraffin in der Form von Rohparaffin zu verwenden, wodurch sich die Methode auch äusserst billig stellen würde, da das Lösungsmittel immer wieder gewonnen wird. Den Apparat, in welchem eine derartige Holzimprägnirung vorgenommen werden könnte, zeigt nachstehende schematische Zeichnung. *A* ist das Gefäss (Fig. 64), welches das zu imprägnirende Holz aufnehmen soll und aus einem etwa 15 Atmosphären Druck aushaltenden schmiedeeisernen Kessel besteht, welcher in einen zweiten Kessel *B* so eingesetzt ist, dass zwischen beiden Dampf circuliren kann, welcher durch das Rohr *C* einströmt und bei *D* wieder einen Ausweg findet. Der Kessel *A* ist selbstverständlich mit Manometer und Sicherheitsventil versehen. *E* ist die Thür zur Beschickung des Imprägnirkessels; sie muss dampf- und flüssig-

---

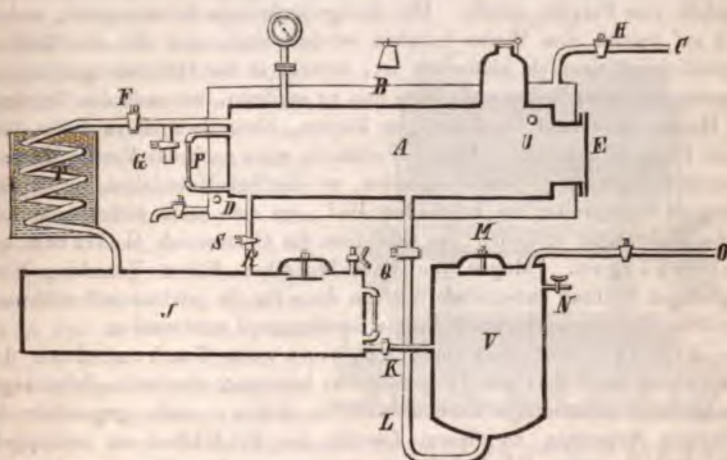
1) Jahresbericht 1869 p. 670.

2) Melchior Hock, Der Techniker (redigirt von W. F. Exner) 1872 Nr. 11 p. 122; Wochenschrift des niederösterreich. Gewerbevereins 1872 Nr. 14 p. 150; Polyt. Centralbl. 1872 p. 665; Deutsche Industriezeit. 1872 p. 154.

3) Jahresbericht 1862 p. 655.

keitsdicht aufgeschliffen sein. Nachdem das früher schon gehörig getrocknete Holz in den Kessel *A* zweckentsprechend eingelagert ist, verschliesst man die Thür *E* vollständig und lässt nun in den Kessel *B* gespannten Dampf eintreten; hierbei ist der Hahn *F* geschlossen, während jener bei *G* geöffnet ist. Durch die Erhitzung wird der Rest der Holzfeuchtigkeit ausgetrieben und die Dämpfe entfernen sich durch den Hahn *G*. Hat man sich überzeugt, das das Holz vollkommen trocken ist, so schliesst man auch den Hahn bei *G*, hört mit der Dampfzuleitung auf, indem man den Hahn *H* schliesst, und bringt nun die Imprägnirungsflüssigkeit in den Kessel *A*. Dieselbe befindet sich in einem Reservoir I, welches aus einem gusseisernen, vollkommen geschlossenen Kasten besteht, der mit einem Mannloch, Flüssigkeitsstand-glas, Lufthahn und den nöthigen Abflussröhren ausgerüstet ist. Um eine Pumpe zu vermeiden, verwendet man zum Heben der Flüssigkeit in den Kessel einen Montejus *V*, wie man ihn in den Zuckerfabriken zum Safttransport benutzt. Ein Unterschied ergiebt sich darin, das zum Hinauf-

Fig. 64.



drücken der Flüssigkeit comprimirte Luft verwenden muss, da sich das Lösungsmittel des Paraffin mit Wasser nicht vermischt. Der Montejus besteht aus einem cylindrischen Eisengefäss, welches durch das Rohr *K* aus dem Reservoir mit der Imprägnirungsflüssigkeit gespeist wird; *L* ist das zum Auftrieb der Flüssigkeit bestimmte Abzugsrohr, *M* ein Mannloch, *N* ein Probirhahn und *O* das Rohr, durch welches die comprimirte Luft in den Montejus getrieben wird. Hat man nun den Imprägnirungskessel bis zu einer bestimmten Höhe, welche man am Flüssigkeitsstand-Glas *P* leicht ersehen kann, mit der Paraffin-Lösung gefüllt, so sperrt man die Hähne bei *F* und *Q* ab und lässt bei *H* wieder Dampf einströmen. Die Flüssigkeit wird in's Kochen gerathen, und da der entstehende Ligroindampf

[redacted]

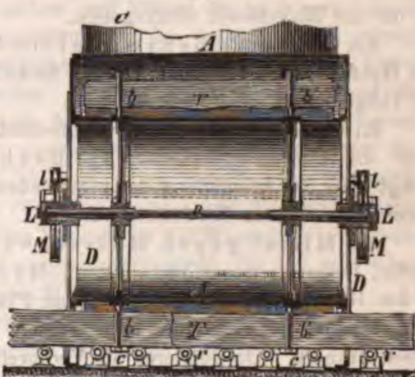
nicht ins Freie entweichen kann so wird der Druck im Kessel steigen: man lässt diess bis zu einer Höhe von 5—8 Atmosphären gewähren; hiebei wird das Holz von der Flüssigkeit auf das vollständigste imprägnirt. Hat diese Einwirkung genug lange gedauert, so unterbricht man die Erhitzung, wartet bis der Druck auf ein Minimum gefallen ist und lässt die überschüssige Paraffin-Lösung durch das Rohr *R* in das Reservoir zurückfliessen, indem man den Hahn bei *S* öffnet. Um nun den vom Holze aufgesaugten und zurückgehaltenen Theil des Lösungsmittels ebenfalls wieder zu gewinnen, erhitzt man von neuem. Hierbei destillirt der Rest des Petroleum-Aethers ab, die Dämpfe verdichten sich in dem Röhren-Kühler *T* zu tropfbarer Flüssigkeit, welche auch in das Reservoir zurückfliesst. Hiermit ist der Process beendet, indem man nur noch bei *U* frische Luft in den Kessel einbläst, um den Imprägnirungsraum von den Resten der kopfweh erregenden Dämpfe zu befreien und so wieder für den Arbeiter befahrbar zu machen. Das Paraffin bleibt durch Verdampfung des Lösungsmittels in feinvertheiltem Zustande in der Holzfaser zurück und überkleidet sie, indem es sich dann beim Schmelzen zu feinen Häutchen vereinigt, auf das vollständigste mit einer schützenden Schichte. Die Poren und Zellräume des Holzes werden ebenfalls vom Paraffin erfüllt. Die einzige technische Schwierigkeit, welche noch auf irgend eine Weise behoben werden muss, und die der Methode augenblicklich ziemlich hinderlich ist, besteht in der Herstellung von vollkommen trocknem Holze. Es wäre nun zu studiren, wie man das Trocknen des Holzes bedeutend beschleunigen könnte, ohne dem Holze selbst oder [redacted]

Diese Stäbe sind hinreichend weit von einander entfernt, um zwischen sich mit Leichtigkeit die Schwellen *T* aufzunehmen, welche am unteren Theile des Apparates eingeführt werden. Die feste Trommel *A* und die concentrische bewegliche Trommel A′ bilden mit einander einen ringförmigen Canal für den Durchgang der Verbrennungsgase. Um das Einschieben und Ausziehen der Schwellen zu erleichtern, ist der untere Theil des Apparates mit sechs Rollen *r* versehen, während ähnliche Rollen oder kleine Wagen zur Seite des Apparates angebracht sind, die schliesslich auch noch dazu dienen, die fertig carbonisirten Schwellen in ein Bassin mit kaltem Wasser zu befördern. Die kreisförmige Bewegung der inneren Trommel erfolgt durch die Handhebel *L*, welche mittelst Sperrklinken auf die zwei Schalträder *M* einwirken, die auf der Welle *B* festgekeilt sind; man kann demzufolge die Geschwindigkeit der Rotation, resp. die Zeit, welche die Schwellen in dem Apparate bleiben, je nach der Art und Verwendung des Holzes reguliren. Der Betrieb des Apparates erfolgt nun in der Weise, dass nach Anzünden des Feuers bei jeder Dreissigstel-Umdrehung eine Schwelle eingeschoben wird, indem der Apparat durch die Rundeisenstäbe *b b′* in dreissig einzelnen Abtheilungen zerlegt ist. Nachdem die bewegliche Trommel mit Schwellen gefüllt ist, wird nach Vollendung einer vollen Umdrehung, durch Einschieben einer neuen Schwelle die entsprechende carbonisirte heraus befördert, um in das Kaltwasserbassin zu wandern. Der Betrieb geht demnach ohne Unterbrechung fort. Man erhält mit diesem Apparate bei einer sehr regelmässigen und beliebig regulirbaren Carbonisation sehr ökonomische Resultate, indem man ohne Vermehrung der Kosten und der Handarbeit gerade doppelt so viel Schwellen behandeln kann, wie bei den anderen üblichen Methoden.

Fig. 65.



Fig. 66.



Nach Mittheilungen des Oberbaurath Funk[1]) auf der Karlsruher

1) Deutsche Industriezeit. 1872 p. 468.

[redacted]

Architecten- und Ingenieurversammlung sind die bei den hannoverschen Eisenbahnen durch das Imprägniren der Schwellen mit Zinkchlorid erzielten Resultate sehr günstig. Das Imprägniren der Schwellen ist derart geschehen, dass eine Mischung von 1 Thl. Zinkchlorid mit 30 Thln. Wasser nach Auspumpen der Luft unter einem Druck von 7 Atmosphären eingepresst wurde. Bei den von 1852 bis 1855 (im Mittel am 1. Juli 1854) verlegten 161000 kiefernen Querschwellen der Bahnstrecke vom Rheine nach Emden betrug die Auswechselung

nach	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17 Jahren
	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,1	1,4	1,9	2,9	3,9	6,1	9 Proc.

Die Erhöhung des Procentsatzes in den letzten Jahren ist jedoch wesentlich entstanden durch die Nothwendigkeit einer Umlegung und Auswechselung defect gewordener Schienen. Die hierbei ausgewechselten Schwellen waren zu Einfriedigungen und für Nebengleise noch brauchbar. Die Kosten des Verfahrens betragen pro Schwelle $2^1/_2$ bis 3 Sgr., während eine Imprägnirung der Schwellen mit Kreosot 9—10 Sgr. erfordert. Die Cöln-Mindener Bahn hat daher in Folge der mitgetheilten Resultate auch bereits den Entschluss gefasst, von der Imprägnirung mit Kreosot ab- und zu der mit Zinkchlorid überzugehen.

Als Conservationsmittel für Holz empfehlen Gebr. Vivier[1]) (in Honfleur) eine Mischung von 60 Gewichtstheilen Schwefelkohlenstoff mit 40 Geigenharz.

[redacted]

stadt in Niederschlesien) à Pfd. zu $12^1/_2$ Sgr. verkauft; dasselbe ist eine dunkelbraune stinkende Flüssigkeit, welche sich als ein Gemisch von roher Carbolsäure und etwas kaustischer Natronlauge erwies. Dieses Mittel ist allerdings gegen Hausschwamm, wo der üble Geruch des Mittels nicht hindert, zu empfehlen und auch schon seit Jahren dazu angewendet worden. Die chemischen Fabriken geben es ab unter dem Namen rohes carbolsaures Natron. Einfach stellt man es dadurch her, dass man 10 Pfd. rohe Carbolsäure mit $^1/_2$ Pfd. Aetznatron, gelöst in 1 Pfd. Wasser, gut durchschüttelt.

Um Holz gegen Feuer zu bewahren, hat man bekanntlich hauptsächlich zwei Mittel empfohlen, das Chlorzink und das Wasserglas. Beide sind wohl gleich geeignet, das damit bestrichene Holzwerk gegen Entflammung zu sichern. Das Chlorzink hat aber den Nachtheil, dass in dem Falle, wo damit imprägnirtes Holzwerk verbrennt, resp. einer Temperatur ausgesetzt ist, bei welcher es ohne den schützenden Anstrich mit Flamme verbrennen würde, sich ein ganz unerträglicher Dampf von verflüchtigtem Chlorzink entwickelt, welcher die Atmosphäre der Umgebung für den Menschen unzugänglich macht. In Breterhäusern, deren Holz mit Chlorzink angestrichen ist, würde daher z. B., falls sich in ihnen auf irgend eine Weise ein Brand entwickeln sollte, das Löschen und Retten der im Innern oder in nächster Umgebung befindlichen Gegenstände in den meisten Fällen unmöglich werden. Es kann daher das Chlorzink nur in ganz speciellen Fällen als empfehlenswerth angesehen werden. Ueber das Wasserglas sind die Ansichten der Techniker fast für jede Art seiner Anwendung ganz ausserordentlich auseinandergehend. Im vorliegenden Fall macht man dem Anstrich mit Wasserglas speciell den Vorwurf, dass dasselbe aus Holzwerk, welches dem Wetter ausgesetzt ist (für den Anstrich von Holzwerk, Leinwand etc. in vor Nässe etc. geschützten Räumen ist das Wasserglas unbedenklich zu empfehlen), besonders leicht ausgewaschen wird. In den von Wiederhold redigirten Gewerbeblättern [1]) macht deshalb Fr. Sieburger auf zwei ältere Vorschriften aufmerksam, welche früher stets mit Erfolg in Anwendung kamen. Die eine derselben geht dahin, dass man das Holzwerk mit einer heissen gesättigten Auflösung von 3 Thln. Alaun und 1 Thl. Eisenvitriol zweimal anstreicht und trocknen lässt. Schliesslich giebt man dem Holzwerk einen dritten Anstrich mit einer verdünnten Eisenvitriollösung, in welche man weissen Töpferthon bis zu der Consistenz einer gut streichbaren Wasserfarbe eingerührt hat. Nach dem Bedürfniss, d. h. nach dem Grade der Porosität des Holzes kann dieser letzte Anstrich noch ein oder zwei Mal wiederholt werden. Alaun und Eisenvitriol dringen tief in das Holz ein und verbinden sich theilweise mit Holzbestandtheilen zu unlöslichen Verbindungen, welche an den Fasern sehr fest haften und nicht in dem Grade wie Wasserglas leicht ausgewaschen werden. Der Anstrich von fettem Thon schützt ferner gegen übermässiges Eindringen von Feuchtigkeit, wo-

---

1) Fr. Sieburger, Gewerbeblätter 1872 p. 172; Deutsch[illegible]zeit. 1872 p. 225.

[redacted]

durch Auswaschung und Auffrieren bis zu einem gewissen Grad vermieden wird. Selbstverständlich wird man gut thun, den Thonanstrich von Zeit zu Zeit zu erneuern. — Nach einer zweiten Methode bestreicht man das Holz wiederholt mit heissem Leimwasser, so lange solches noch einzieht. Bleibt eine Leimschicht auf der Oberfläche stehen, so giebt man einen Anstrich von stärker gekochtem Leim und streut, während derselbe noch feucht ist, auf das Holz ein Pulver, bestehend aus einem sorgfältigen Gemisch von 1 Thl. Schwefel, 1 Thl. Ocker oder Thon und 6 Thln. Eisenvitriol. Die genannten Ingredienzien müssen vorher gut gepulvert und gemischt sein. Beide Vorschriften geben sehr gute Resultate, indem das damit bestrichene Holz selbst in starkem Flammenfeuer nicht mit Flammen verbrennt.

A. Patera[1]) hat eine kleine Schrift unter dem Titel: „Ueber Flammenschutzmittel" (Wien 1872)[2]) erscheinen lassen, in welche er ein Gemenge von Borax und Bittersalz für ein Flammenschutzmittel hält, welches dem wolframsauren Natron mindestens gleich zu stellen und dabei überall wohlfeil zu [3]) haben sei. Ein anderes Schutzmittel sei ein Gemenge von schwefelsaurem Ammoniak und Gyps. Beide Gemenge eignen sich für feinere und gröbere Stoffe, für Crepe, Tüll, Mousselin, Packleinwand, Holz und Stricke.

Literatur.

[redacted]

liegen. Durch die Gewinnung Birnbaum's als Herausgeber des Bolley'schen Handbuches, die wir mit aufrichtiger Freude begrüssen, ist eine neue Aera für das Buch eingetreten. Hoffen wir, dass Er, unterstützt von glücklich gewählten Mitarbeitern, in einigen Jahren das Werk vollende! Die unter dem neuen Regimente erschienene „Chemische Technologie des Holzes", bearbeitet von dem auf dem Felde der Gährungschemie und Agrikulturchemie rühmlichst bekannten Adolf Mayer, gestattet uns, der neuen Redaction und deren Wirken das günstigste Prognostikon zu stellen. Mayer's Arbeit ist eine durchaus gediegene und besonders geeignet, die bis jetzt erschienenen Arbeiten von Nördlinger, Hartig, Pfeil, Exner u. A. über die Technologie des Holzes zu ergänzen. Die Conservation des Holzes ist darin ausführlich und kritisch geschildert.

βδ.

[redacted]

VIII. Gruppe.

Leucht- und Heizstoffe.

a) *Beleuchtung.*

Talg und fette Säuren.

Im Jahre 1870 hatte Rüdorff[1]) in seiner Arbeit über den Schmelz- und Erstarrungspunkt der Fette sich dahin ausgesprochen, dass es bei einigen Fetten unmöglich sei, die beiden Punkte [redacted]

einigen Fetten mit keiner derselben auch nur einigermaassen übereinstimmende Resultate erhalten werden. Bei Anwendung der auch von Wimmel stets befolgten Methode, die festen Fette in Glasröhren, welche in Wasser eingestellt sind, durch Erwärmen des letzteren zum Emporsteigen zu bringen, und die Temperatur, bei welcher sie sich in Bewegung setzen, als ihren Schmelzpunkt zu betrachten, erhielt er mit einem und demselben Japanwachs, welches in vier gleichen, neben einander in ein Becherglas mit Wasser gestellten Capillarröhren enthalten war, folgende Zahlen: 54,5, 55,2, 55,7 und 56,1° C. Bei Wiederholung des Versuches mit denselben oder auch mit anderen Röhren mit demselben, so wie auch mit anderen Fetten erhielt er Zahlen von noch geringerer Uebereinstimmung.

Nachdem der Verf. sich von der Unbrauchbarkeit dieser Methode überzeugt hatte, suchte er den Schmelzpunkt dadurch zu bestimmen, dass er die Thermometerkugel mit einer Schicht des Fettes überzog, nach ein- bis zweitägigem Liegenlassen im Wasserbade erwärmte und die Temperatur notirte, bei welcher das Fett sich loslöste und aufstieg. Bei den meisten in dieser Weise untersuchten Fetten löste sich die Substanz nicht mit einem Male ab, sondern dies fand nur bruchstückweise statt. So löste sich bei einer Probe Paraffin das Erste bei 53,1, das Letzte und Meiste bei 53,7°, bei einer anderen das Erste bei 52,5, das Letzte bei 53,0° ab. Wenn man die Temperatur als den Schmelzpunkt der Fette definiren will, bei welcher dieselben so weit erweichen, dass sie sich von einer damit überzogenen Thermometerkugel loslösen und im Wasser aufsteigen, so liegt der Schmelzpunkt des Paraffins zwischen 53,1 bis 53,7, resp. bei 52,5 bis 53,0°, der des Japanwachses bei 50,4 bis 53,5°, der des gelben Bienenwachses bei 63,9°, der der Cacaobutter bei 33,5°, der der Stearinsäure, wie solche zu Kerzen angewendet wird, bei 56,0 bis 56,4°, der des Wallraths bei 44,3°, der des Hammeltalges bei 46,5 bis 47,4°, der des Rindertalges bei 43,5 bis 45,0°, und bei der Muscatbutter lag er bei 78 bis 80° und in einem anderen Versuche mit demselben Material bei 70°.

Wenn die nach dieser Methode erhaltenen Schmelzpunkts-Bestimmungen auch bei manchen Fetten sehr wenig befriedigend sind, so möchte sich dieselbe doch wegen ihrer leichten Handhabung, wenn man nun einmal durchaus den Schmelzpunkt bestimmen will, für technische Zwecke bei der Stearinsäure, dem Paraffin und Wallrath mehr empfehlen, als die Methode durch Erwärmen der Fette in Glasröhren, und die im Folgenden als Schmelzpunkte mitgetheilten Zahlen sind nach dieser Methode erhalten. Der Verf. macht jedoch darauf aufmerksam, dass die Dicke der Fettschicht, mit welcher die Thermometerkugel überzogen ist, auf die Temperatur des Aufsteigens von sehr merklichem Einfluss ist. Die oben mitgetheilten Zahlen wurden bei Anwendung einer Fettschicht von mehr als 3 Millim. Dicke erhalten.

Was nun die Bestimmung der Erstarrungstemperatur betrifft, so geschah dieselbe in der schon früher des Näheren angegebenen Weise durch Erkaltenlassen des geschmolzenen Fettes unter st[...] Umschütteln. Notirt man den Gang des eingetauchten T[...] Minute, so zeigt sich, dass bei einigen Fetten di[...]

Werthe sinkt, dann eine Zeit lang constant bleibt und von da an weiter sinkt. Diese constante Temperatur ist noch dadurch bemerkenswerth, dass das Fett während der Dauer derselben erstarrt, so dass diese Temperatur als der Erstarrungspunkt zu betrachten ist. Als Beispiel führt der Verf. hier die mit Stearinsäure, wie solche zur Kerzenfabrikation verwendet wird, von Minute zu Minute beobachteten Temperaturen an:

60,6	56,7	56,1	55,6	55,3	55,2	55,2
55,2	55,2	55,2	55,1	55,0	54,9	54,8° C.

Bei 55,1° war die Masse fest. In derselben Weise erhielt der Verf. für drei andere Sorten Stearinsäure die constanten Temperaturen

		55,7	55,8	54,5° C.
Für vier verschiedene Sorten Paraffin	49,6	52,8	53,0	53,3° C.
Für zwei Sorten Wallrath			43,7	44,2° C.
Für drei Sorten gelbes Wachs . .		61,4	62,6	62,8° C.
Für weisses Wachs				61,6° C.

Bei diesen Fetten lässt sich der Erstarrungspunkt mit grosser Sicherheit und hinreichender Genauigkeit bestimmen. Dass verschiedene Proben von Paraffin, Stearin etc. einen verschiedenen Erstarrungspunkt zeigen, ist bei der ungleichen Beschaffenheit derartiger Produkte selbstverständlich.

Bei einer anderen Gruppe von Fetten, und zwar vorzugsweise bei den eigentlichen Glyceriden, sinkt die Temperatur bis zu einem gewissen Grade, während die geschmolzene Masse mehr oder weniger erstarrt; dann steigt

[redacted]

des Thermometers während des Erkaltens beobachtet; die Temperatur sank auf 25,5⁰ und stieg dann auf 27,7⁰. Bei nochmaliger Wiederholung sank die Temperatur auf 23,2⁰ und stieg auf 27,8⁰, und bei der vierten Wiederholung sank sie auf 24,3⁰ und stieg auf 27,8⁰. Bei anderen Fetten, wie Japanwachs, Muscatbutter, Rinder- und Hammeltalg, zeigte sich eine ähnliche Constanz im natürlichen Erstarrungspunkt.

Es ist aber auch wohl von vorn herein klar, dass die Temperatur, bis zu welcher sich die geschmolzenen Fette abkühlen lassen, und von welcher an wieder ein Steigen stattfindet, nicht constant sein kann. Viele Fette zeigen beim Erstarren grosse Aehnlichkeit mit den übersättigten oder auch gefrierenden Salzlösungen. Wir können die geschmolzenen Fette betrachten als Auflösungen eines festen Fettes in einem bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen. Die dickflüssige Beschaffenheit, sowie das schlechte Wärmeleitungsvermögen derselben lässt den Zustand des Ueberkaltens sehr leicht eintreten. Das Erstarren der Fette geschieht von der Gefässwand aus, und je nachdem wir durch mehr oder weniger heftiges Bewegen schon feste Theilchen in die noch flüssige Masse bringen, werden diese als Kerne dienen, von denen aus sich das Erstarren fortpflanzt, und wir werden die flüssigen auf eine um so niedrigere Temperatur abkühlen können, je weniger schon feste Theilchen mit noch flüssigen in Berührung kommen. Wenn auch bei ruhigem Stehenlassen sich im Allgemeinen die Temperatur mehr erniedrigt, als beim Schütteln, so gelingt es selbst beim vorsichtigsten Abkühlen nicht, den Wendepunkt der Temperatur auch nur annähernd constant zu erhalten. Es ist also nicht der Wendepunkt der Temperatur constant, sondern bei vielen Fetten ist es das Maximum, bis zu welchem die Temperatur beim Erstarren wieder steigt. Wie der Verf. in der früheren Mittheilung gezeigt hat, ist eine solche constante Temperatur beim Japanwachs die von 50,8⁰ und, wie aus obigen Zahlen hervorgeht, bei der Cacaobutter die von 27,8⁰.

Um dieses Maximum der Temperatur, auf welches das Thermometer in den genannten Fetten steigt, zu erhalten, ist es aber nöthig, wie der Verf. früher gezeigt hat, dass man das Fett bei möglichst niedriger Temperatur schmilzt, so dass noch Theilchen ungeschmolzenen Fettes in der bereits flüssigen Masse schwimmen, und dann unter Umschütteln abkühlen lässt. Hierbei tritt nur eine sehr geringe Abkühlung unter den Erstarrungspunkt ein, und die Temperatur steigt dann um höchstens 1—2⁰. In der folgenden Tabelle sind die oben mitgetheilten Zahlenwerthe zusammen gestellt, wozu der Verf. noch bemerkt, dass die hinter einem Fett befindlichen verschiedenen Zahlen sich auf eben so viele Sorten des Fettes beziehen, ferner, dass den unter der Rubrik Schmelzpunkt befindlichen Zahlen nur die Bedeutung beizulegen ist, dass die Fette bei diesen Temperaturen so weit erweichen, um von einer damit überzogenen Thermometerkugel sich loszulösen und im umgebenden Wasser aufzusteigen.

[redacted]

	Schmilzt bei	Erstarrt bei	Temperatur steigt beim Erstarren auf
		61,5° C.	
Gelbes Bienenwachs .	63,4° C.	62,6°	
		62,3°	
Weisses Wachs . . .	61,8°	61,6°	
	49,6°	49,6°	
	52,5—54,0°	53,0°	
Paraffin	53,0°	52,9°	
	52,7—53,2°	52,7°	
Wallrath	43,5°	43,4°	
	44,1—44,3°	44,2°	
	55,3°	55,2°	
Stearinsäure	56,2—56,6°	55,8°	
	56,0—56,4°	55,7°	
Japanwachs	50,4—51,0°		50,8°
Cacaobutter	33,5		27,3°
Muscatbutter . . .	70—80°		41,7—41,8°
Hammeltalg	46,5—47,4°	32—36°	um einige Grade
Rindertalg	43,5—45,0°	27—35°	

Es geht aus diesen Zahlen hervor, dass bei den meisten Fetten nur die

[redacted]

Das reine Paraffin erstarrte bei 55,0°, die Stearinsäure bei 56,0°. Ein Gemenge von

100	Th.	Wallrath	u.	10	Th.	Stearinsäure	erstarrt bei	42,8°
100	„	„	„	20	„	„	„ „	42,2°
100	„	„	„	30	„	„	„ „	41,5°
100	„	„	„	40	„	„	„ „	41,0°
100	„	„	„	60	„	„	„ „	43,0°
150	„	„	„	70	„	„	„ „	45,7°

Der reine Wallrath erstarrte bei 43,4°.

Es ist bemerkenswerth, dass diese Gemische sich ähnlich verhalten, wie Japanwachs, Cacaobutter und andere Fette; sie zeigen die Erscheinung des Ueberkaltens in sehr deutlicher Weise, während die einzelnen Bestandtheile dies nicht thun. Die Masse erstarrt auch nicht bei einer bestimmten Temperatur, sondern dies geschieht ganz allmälig, während die Temperatur um viele Grade sinkt. Mit dem Erstarren eines Theiles der Mischung wird der flüssig bleibende Theil von anderer Zusammensetzung und erlangt dadurch einen sich stets ändernden Erstarrungspunkt. Es möchte dieses Verhalten der Mischungen ganz geeignet sein, zu erklären, weshalb sich der Erstarrungspunkt des Hammel- und Rindertalges und anderer Fette so wenig genau bestimmen lässt; sie sind Gemenge verschiedener Fette, die in ihrer Zusammensetzung durch das Erstarren eines Theiles fortwährend geändert werden. Aus der obigen und früheren Mittheilung wird wohl zur Genüge erhellen, wie es mit der vermeintlichen Verschiedenheit zwischen Schmelz- und Erstarrungspunkt der Fette bestellt ist.

W. L. Carpenter[1]) bespricht J. C. A. Bock's Verfahren zur Gewinnung von Stearin- und Palmitinsäure. Die gegenwärtig üblichen Methoden zur Zersetzung der neutralen Fette leiden an mancherlei Unzuträglichkeiten. Bei Anwendung von Alkali ist ein grosser Ueberschuss des letzteren nöthig, falls die Operation nicht unter sehr starkem Drucke ausgeführt wird; bei der Zersetzung durch Schwefelsäure geht viel Fett durch Verkohlung und Verbrennung verloren, und der Rückstand war so schwarz, dass er, um zu Fabrikszwecken verwendet werden zu können, destillirt werden musste. Diese Operation ist mit grosser Feuers- und Explosionsgefahr verbunden und verursacht bedeutende Kosten. Nachdem Bock durch mikroskopische Untersuchungen gefunden, dass die meisten Neutralfette aus kleinen Fettkügelchen bestehen, die von albuminösen Häuten umgeben sind und 1,0—1,5 p. c. vom Gewichte des Fettes ausmachen, stellte sich heraus, dass der zur Zersetzung der Fette erforderliche Ueberschuss an Alkali, an Druck oder an Hitze nun zur Zerstörung und Entfernung dieser eiweisshaltigen Hüllen verbraucht wird. Hierauf gründet er ein Verfahren, die Eiweisshüllen zu zerstören und erreicht dies dadurch, dass er eine gewisse Zeit lang und bei einer bestimmten Temperatur mit einer geringen Menge von starker

---

1) W. L. Carpenter, Chemic. News. 1872 Nr. 665 p. 88; Dingl. Journ. CCIV p. 560; Chem. Centralbl. 1872 p. 744.

Schwefelsäure behandelt. Das aus den Hüllen herausgetretene Neutralfett befindet sich nun in einem Zustande, in welchem es zur Zersetzung durch Kochen mit Wasser in offenen Behältern geeignet ist; letztere Operation beansprucht zu ihrer vollständigen Ausführung mehrere Stunden. Das Vorschreiten dieser Zersetzung wird mittelst der mikroskopischen Untersuchung der Fett- oder Fettsäurekrystalle beurtheilt, zu welchem Zwecke man eine dünne Schicht auf einem Glasstreifen langsam erkalten lässt. Nachdem die Zersetzung erfolgt ist, wird das in dem zur Operation verwendeten Wasser aufgelöste Glycerin vom Rückstande abgezogen, gereinigt und bis zu dem gewünschten Concentrationsgrade eingedampft. Die Fettsäuren, deren Menge bis zu 94 p. c. des angewendeten Fettes beträgt, zeigen in diesem Stadium des Processes eine dunkelbraune oder schwärzliche Färbung. Die nächstfolgende Operation besteht in der Abscheidung der albuminösen Häute und mit denselben des grössten Theiles der färbenden Substanzen. Zu diesem Zwecke werden die Fettsäuren in offenen Bottichen mit verdünnten Lösungen gewisser oxydirender Agentien behandelt, durch welche die Farbstoffe theilweise oxydirt und specifisch schwerer werden, so dass sich dieselben, wenn die Oxydation weit genug gediehen ist, binnen kurzer Zeit am Boden des Behälters absetzen und die Fettsäuren in ziemlich entfärbtem Zustande zurücklassen. Als Oxydationsmittel wendet Bock Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure mit übermangansaurem Kali, zweifach-chroms. Kali oder unterchlorigs. Kalk an. Hierauf werden die Fettsäuren zwei- bis dreimal mit verdünnter Säure und Wasser ausgewaschen, und dann nach dem gewöhnlichen

[redacted]

Wachs.

Ed. Donath[1]) stellte Versuche an über die Ermittelung der Verfälschungen des Bienenwachses[2]). Wie der Verf. theils aus Mittheilungen von Droguisten, theils aus eigener Erfahrung weiss, unterliegt das Bienenwachs, sowohl gelbes als weisses, jetzt häufig Verfälschungen. Die Verfälschung geschieht in der Regel nur mit Substanzen, welche bis zu einem gewisssen Grade als Surrogat des Bienenwachses dienen können, wie Paraffin, Talg, Stearinsäure, japanesischem Wachs, Fichtenharz. Die geeignetste Substanz zur Verfälschung des Wachses ist offenbar das Paraffin, welches bis zu 20 Proc. im Wachs enthalten sein kann, ohne dass es durch Veränderung gewisser physikalischer Eigenschaften desselben zu erkennen ist. Landolt[3]) hat die Eigenschaft der rauchenden Schwefelsäure, das Wachs zu verkohlen, das Paraffin dagegen intact zu lassen, zur Bestimmung des letzteren vorgeschlagen. Aber das Paraffin wird von rauchender Schwefelsäure auch angegriffen, und wenn die Einwirkung derselben eine unzureichende ist, so bekommt man nach dem Erkalten eine dickölige Masse, aus welcher sich das Paraffin nicht abscheidet; ist hingegen die Einwirkung der Schwefelsäure eine zu weit gehende, so wird die Masse kohlig, und die Paraffintropfen sind dann ebenfalls nur sehr unsicher zu erkennen. Dieses Verfahren ist daher nur zur Nachweisung grösserer Mengen von Paraffin, vorzugsweise in qualitativer Hinsicht, zu benutzen.

Weisses Fichtenharz kann selbstverständlich nur zur Verfälschung von gelbem Bienenwachs benutzt werden, und auch hier wird die Farbe der Mischung bei einem Gehalt zwischen 7 und 10 Proc. Harz sehr verdächtig. Die Erkennung des Fichtenharzes ist leicht. Erwärmt man Wachs, welches zwischen 5 und 10 Proc. Harz enthält, über den Schmelzpunkt, und zwar bis 110° C., so entweichen reichlich durch den Geruch sofort erkennbare Terpentindämpfe[4]). Zur Nachweisung kleinerer Mengen Harz eignet sich aber am besten folgende Reaction. Wird Fichtenharz mit concentrirter Salpetersäure längere Zeit gekocht, so löst es sich unter sehr reichlicher Entwickelung von untersalpetersauren Dämpfen beinahe vollständig darin auf. Auf Zusatz von Wasser fällt ein gelblich gefärbter, flockiger Körper heraus, welcher von fixen Aetzalkalien nicht verändert, von Aetzammoniak aber mit blutrother bis braunrother Farbe gelöst wird. Man kocht daher in einem Probirröhrchen ein nussgrosses Stück des fraglichen Wachses mit concentrirter Sapetersäure 1/4 Stunde lang und spritzt dann etwas kaltes

---

1) Ed. Donath, Dingl. Journ. CCV p. 131; N. Jahrbuch für Pharm. 1872 XXXVIII p. 228; Chemic. News 1872 Nr. 665 p. 95; Polyt. Centralbl. 1872 p. 1150.

2) Vergl. Jahresbericht 1858 p. 553; 1861 p. 648; 1863 p. 660; 1864 p. 662; 1866 p. 661; 1867 p. 713.

3) Jahresbericht 1861 p. 648.

4) Wachs, in der Nähe von Tannenwäldern erzeugt, soll übrigens beim Erwärmen auch Terpentingeruch zeigen.

[redacted]

Wasser auf das auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmende Wachs, wodurch dasselbe erstarrt, so dass man die Flüssigkeit abgiessen kann; aus dieser schlägt sich bei Gegenwart von Harz schon beim Erkalten, sofort aber auf Zusatz von Wasser ein gelblicher, flockiger Körper nieder, der sich in Aetzammoniak mit rothbrauner Farbe auflöst. Talg, Stearinsäure, sowie japanesisches Wachs können nicht über 10 Proc. dem Wachs zugesetzt werden, ohne schon durch eine oberflächliche Prüfung erkannt zu werden. Am wenigsten verwendbar zur Wachsverfälschung ist das japanesische Wachs; schon ein Zusatz über 5 Proc. macht die Mischung bemerkbar spröder. Zur Nachweisung der Stearinsäure eignet sich unter allen angegebenen Verfahren [1]) am besten die Prüfung nach v. Fehling, welche im Wesentlichen darin besteht, dass man das Wachs mit dem zwanzigfachen Gewicht Alkohol 45 Minuten lang kocht, die Masse mehrere Stunden lang bis zum völligen Erkalten stehen lässt, dann filtrirt und das Filtrat mit Wasser versetzt. Die in Lösung gebliebene Stearinsäure scheidet sich nun aus, und es entsteht eine deutliche Fällung oder mindestens eine starke milchige Trübung. Behandelt man Wachs, welches mit ca. 10 Proc. Talg versetzt ist, auf dieselbe Art, so giebt das alkoholische Filtrat auf Zusatz von Wasser ebenfalls eine starke weisse Trübung. Obgleich nun die Fällung, von einer gleich grossen Menge zugesetzer Stearinsäure herrührend, bei weitem reichlicher, und letztere bei einiger Uebung sofort zu erkennen ist, so kann man sich doch zur schliesslichen Unterscheidung gut einer alkoholischen Bleizuckerlösung bedienen, welche in einem anderen Theile des Filtrates bei Anwesenheit von Stearinsäure einen Niederschlag hervorbringt, während bei

[redacted]

kohlensaurem Natron neutralisiren, eindampfen, mit absolutem Alkohol extrahiren und den alkoholischen Auszug abdunsten. Würde der schliessliche Rückstand ziemlich farbloses Glycerin sein, so könnte man sofort die Gegenwart des Glycerins an der lasurblauen Färbung, hervorgebracht durch Zusatz eines Tropfens Kupfervitriollösung und eines kleinen Ueberschusses concentrirter Kalilauge, oder an der gelbbraunen Färbung, auf gleiche Art durch Eisenchlorid erzeugt, erkennen. Da aber das Glycerin sich beim Eindampfen stark gelblich färbt, so versetzt man obigen, dasselbe darstellenden Verdunstungsrückstand in einem Probirröhrchen mit einem Tropfen Kupfervitriol-, resp. Eisenchloridlösung und etwas concentrirter Kalilauge, kocht einige Minuten und filtrirt. Im Filtrat kann man nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Ferrocyankalium das Kupfer, resp. das Eisen erkennen.

Basirend auf der Eigenschaft dieser zur Wachsverfälschung angewendeten Substanzen (das Paraffin ausgenommen), mit kochender concentrirter Lösung von kohlensaurem Natron entweder theilweise verseift zu werden, oder eine Emulsion zu bilden, welche die Entstehung einer Wachsemulsion zum Theil bedingt, hat der Verf. folgenden Gang zur Nachweisung aller hier besprochenen Substanzen für geeignet gefunden. Man kocht ein nussgrosses Stück des fraglichen Wachses mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron fünf Minuten lang. A) es entsteht eine Emulsion, welche auch nach dem Erkalten bleibt: das Wachs ist mit Fichtenharz, Talg, Stearinsäure oder japanesischem Wachs verfälscht. B) das Wachs schwimmt beim Erkalten vollständig als Fettschicht auf der Flüssigkeit, und diese hat sich nur etwas gelblich gefärbt: das Wachs ist rein oder kann mit Paraffin verfälscht sein. Bei A kocht man das fragliche Wachs mit mässig concentrirter Kalilauge einige Minuten lang und setzt dann Kochsalz zu. a) Es erfolgt eine ganz grobflockige Ausscheidung der gebildeten Seife: alle bei A verzeichneten Substanzen können vorhanden sein, mit Ausnahme von japanesischem Wachs. b) Ist japanesisches Wachs anwesend, so bildet, wie schon Dullo[1]) angegeben hat, die ausgeschiedene Seife ein äusserst feinkörniges Magma, welche Erscheinung Jeden, der ein Mal den Versuch mit japanesischem Wachs gemacht hat, gar nicht in Zweifel lässt. Zur völligen Sicherheit kann man noch das specifische Gewicht des fraglichen Wachses bestimmen. Dies geschieht, wie der Verf. sich bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes von einigen unverfälschten Wachssorten überzeugt hat, genügend genau mittelst des Pyknometers. Das Wachs wird einige Zeit im Schmelzen erhalten, um grössere Luftblasen entweichen zu lassen, und dann in eine etwas erwärmte Kaliform gegossen; nach völligem Erkalten walkt man die Wachsstängelchen auf einer glasirten Porzellanplatte aus, um namentlich die durch die Fugen der Form verursachten Erhabenheiten (welche Luftbläschen später als Anhaftungspunkte dienen könnten) auszugleichen. Das Pyknometer wird nun mit Wasser von 15° C. gefüllt und gewogen. Die früher gewogenen Wachsstängelchen von der richtigen Länge werden dann mit einem mit Wasser (von 15° C.) befeuchteten Pinsel gut bestrichen und in das mit

1) Jahresbericht 1863 p. 670.

Wasser gefüllte Pyknometer gebracht, wo man ihnen, da sie wegen ihres geringeren specifischen Gewichtes an die Oberfläche schwimmen und dadurch das Nachfüllen des Pyknometers verhindern würden, mit einem Glasstäbchen leicht eine passende horizontale oder schräge Lage geben kann, in welcher sie durch die obere Wand des Pyknometers an dem Aufsteigen verhindert werden. Das Bestreichen mit einem nassen Pinsel verhindert fast vollständig das Adhäriren von Luftblasen, welches sonst die Hauptursache der Ungenauigkeit bei dieser Art der Bestimmung der Dichte des Wachses ist. Wird die Dichte grösser als 0,970 gefunden, so ist dadurch und durch die eigenthümliche Beschaffenheit der ausgesalzenen Seife das japanesische Wachs ganz sicher nachgewiesen. War die Seifenausscheidung grobflockig, so prüft man zunächst mit concentrirter Salpetersäure, wie oben angegeben, auf Fichtenharz. Ist das Resultat negativ, so prüft man nach v. Fehling auf Stearinsäure, wobei man sich zur vollständig sicheren Unterscheidung grösserer Mengen Talg von sehr geringen Mengen Stearinsäure der alkoholischen Bleizuckerlösung bedient. Ist keine Stearinsäure vorhanden, so überzeugt man sich von der Anwesenheit des Talges entweder nach dem empfindlichen Verfahren Gottlieb's durch Nachweisung der Oelsäure oder durch die Nachweisung des Glycerins in der angebenen Weise, wobei man jedoch, da der Talgzusatz selten 5 Proc. übersteigt, mindestens 25 Grm. zur Untersuchung verwenden muss.

Bei B bestimmt man das specifische Gewicht des fraglichen Wachses; ist dasselbe geringer als 0,960, so ist, da alle anderen Verfälschungssubstanzen schon ausgeschlossen sind, mit Sicherheit eine Verfälschung des

bis $0_{,963}$, Wachs schwebt demnach in einem Alkohol von 29°. Hiernach kann man die Verfälschung des Wachses bestimmen, wenn man in der genannten Weise das richtige Alkoholgemisch bereitet, und dessen Dichte mittelst des Aräometers bestimmt. Zeigt der Alkoholmeter

$29_{,00}$°,	so	enthält	das	Wachs	100 %	Wachs.
$39_{,63}$°,	"	"	"	"	75 "	"
$50_{,25}$°,	"	"	"	"	50 "	"
$60_{,87}$°,	"	"	"	"	25 "	"
$71_{,50}$°,	"	"	"	"	0 "	"

W. v. Schneider[1]) (in München) veröffentlichte eine (erste) Abhandlung über Wachsbildung (und über Pollen). Wir referiren über die Arbeit erst nach deren Beendigung, bemerken aber jetzt schon, dass die Behauptung Voit's[2]), dass das Wachs der Bienen aus dem Eiweiss des Pollen's sich bilde, nach des Verf.'s Versuchen der Begründung entbehrt.

Petroleum und Mineralöl.

In einem Bericht über Petroleum, namentlich über den Handel mit leicht entzündlichem, welchen C. F. Chandler[1]) an die städtische Sanitätsbehörde (Departement of Health) von New-York abzustatten hatte, hob er unter Anderem hervor, dass zahlreiche Methoden patentirt worden seien, durch welche die leichten Petroleumöle, wie Gasoline, Naphta, Benzin etc. unexplodirbar gemacht werden sollen. Derartige angeblich unexplodirbare Oele werden unter den Namen Liquid Gas, Aurora Oil, Safety Gas, Petroline, Puroline, Anchor Oil etc. etc. in den Handel gebracht. Die Methoden, nach denen dieselben behandelt sind, sind nicht allein unwirksam, sondern geradezu absurd; sie beruhen darauf, dass irgend welche Salze, Wurzeln, Rinden, Gummi etc. in das Oel gebracht werden. Nur beispielsweise führen wir folgende aus der Reihe der von Chandler mittgetheilten Patente an:

1. Auf 3 Gallons Naphta 2 Pfd. Lohe, 2 Pfd. Alkanna, 2 Pfd. Salz, 1 Pint Alkohol, 1 Unze Cyankalium.
2. Auf 40 Gallons Naphta 50 Pfd. Kartoffeln, 4 Pfd. Kalk, 4 Pfd. Soda, 3 Pfd. Curcuma.
3. Auf 40 Gallons Gasoline 5 Pfd. Schwefel, 100 Pfd. rostiges Eisen, 1 Bushel Zwiebeln, 50 Pfd. Harz, etc.

Der Nachweis der Nichtexplodirbarkeit solcher Oele wird dem Käufer in sehr einfacher Weise geführt. Keines von den Petroleumprodukten ist an

1) W. v. Schneider, Anal. der Chemie und Pharm. 1872 CLXII p. 235.
2) Voit, Ueber die Entwicklung der Lehre von der Quelle der Muskelkraft etc. München 1870 p. 80 u, 81.
3) C. F. Chandler, American Chemist 1872 Mai p. 409, Juni p. 446, Juli p. 20; Monit. scientif. 1872 Nr. 368 p. 676, p. 372 p. 962; Dingl. Journ. CCV p. 578; Deutsche Industrieztg. 1872 p. 376 u. 442.

sich explodirbar und auch die Dämpfe sind es, selbst mit Luft gemischt, nicht unter allen Umständen. Ein explodirbares Gemisch entsteht nur bei bestimmten Verhältnissen zwischen Luft und Dampf. Gleiche Volumina beider explodiren nicht; 3 Thle. Luft und 1 Thhl. Dampf verpuffen bei Entzündung in einem Gefäss kräftig, 5 Thle. Luft und 1 Thl. Dampf geben einen lauten Knall; am heftigsten ist die Explosion eines Gemisches von 8 bis 9 Thln. Luft auf 1 Thl. Dampf. Beliebig ein explodirbares Gemisch von Luft und Naphta zu erzeugen, erfordert Geschicklichkeit, und es ist daher für den Verkäufer sehr leicht, die Entstehung eines solchen zu vermeiden. Der Verkäufer schraubt das Dochtrohr der Lampe ab und zeigt, wie bei Annäherung einer Flamme die Oeldämpfe in der Lampe ruhig ohne Explosion verbrennen, oder er giesst das „Sicherheitsöl" in eine Schale und entzündet es mit gleichem Erfolge. Dagegen ist nun ganz entschieden darauf hinzuweisen, dass es nicht möglich ist, Gasoline, Naphta oder Benzin durch irgend einen Zusatz ungefährlich zu machen und dass kein Oel gefahrlos ist, das bei gewöhnlicher Lufttemperatur entzündet werden kann.

C. F. Chandler spricht ferner auch seine Ansicht über die zweckmässigste Prüfung des Oeles aus. Er bemerkt, wie dies auch von anderer Seite wiederholt hervorgehoben worden ist, dass wohl zu unterscheiden sei, bei welcher Temperatur eine Petroleumsorte entzündbare Dämpfe liefert (Entflammungspunkt) und bei welcher Temperatur sie sich selbst entzündet (Entzündungstemperatur), Verhältnisse, über welche vielfach Unklarheit herrsche. Das erstere sei bei Weitem wichtiger als das zweite, da gerade durch die entzündbaren Dämpfe die meisten Unfälle hervorgerufen werden; überdem hat ein Oel, das erst bei hoher Temperatur entzündbare Dämpfe entwickelt, stets auch selbst eine hohe Entzündungstemperatur, während das Gegentheil nicht stattfindet. Die Temperatur, bei welcher sich ein Petroleum entzündet, liegt um 6 bis 28° C. höher als diejenige, bei der es entzündbare Dämpfe entwickelt. Die beiden Temperaturen sind ganz unabhängig von einander; die letztere hängt von dem Gehalt an leichtflüchtigen Bestandtheilen ab, die letztere von der allgemeinenen Beschaffenheit des ganzen Oeles. Durch einen Gehalt von 1 % Naphta wird der Entflammungspunkt um 6° C. herabgezogen, während der Entzündungspunkt nicht wesentlich geändert wird. Gewöhnlich wird als Kennzeichen für die Ungefährlichkeit einer Petroleumsorte eine Entflammungstemperatur von mindestens 38° C. und eine Entzündungstemperatur von mindestens 43° C. angesehen. In der englischen Petroleumprüfungsacte, sowie in den neueren gesetzlichen Bestimmungen mehrerer Staaten der Union ist der Entzündungspunkt mit Recht ganz unberücksichtigt geblieben, da einestheils durch die zwei verschiedenen Prüfungen leicht Verwirrung herbeigeführt werden kann und anderntheils der Entzündungspunkt keinen sichern Anhalt zur Beurtheilung der Gefährlichkeit eines Oeles liefert. Ueber die Hälfte der Petroleumsorten, welche Chandler untersuchte, entzündeten sich nicht bei unter 43° C., aber nur 28 von 736 waren wirklich ungefährlich, da alle anderen bei unter 38° C. entflammbare Dämpfe lieferten. Alle gesetzlichen Bestimmungen, welche den Verkauf gefährlicher Petroleumsorten zu verhindern bestimmt

sind, sollten daher nur Vorschriften in Bezug auf den Entflammungspunct geben. Welche Entflammungstemperatur als zulässig zu bezeichnen ist, darüber sind allerdings die Ansichten sehr verschieden. Nach Chandler's Ansicht bietet die Bestimmung dieser Temperatur zu 38° C. noch keine vollständige Gewähr gegen Gefahr, wenn auch allerdings nur sehr wenige Unfälle mit Oel vorgekommen sein mögen, welches sich nicht bei dieser Temperatur entflammt. In einigen Verordnungen wird der zulässige Entflammungspunkt zu 43° C., in einer sogar zu 49° C. festgesetzt. Um in dieser Beziehung Klarheit zu erlangen, stellte Chandler Versuche darüber an, welche Temperatur das Petroleum in einer Lampe, in der es verbrannt wird, erreichen kann. Die Hauptresultate dieser Versuche waren folgende. Bei einer Zimmertemperatur von $22,_8$ bis $23,_3$° C. schwankte die Temperatur des Oeles in den Lampen von $24^1/_2$ bis 38° C.; die letzere wurde nur in einer der 23 geprüften Lampen und zwar nach 1 bis 2 Stunden erhalten. Die nächst höhere Temperatur in einer der übrigen Lampen war $33^1/_3$ C. Es ergab sich

	in sämmtlichen 23 Lampen	in den 11 Metalllampen	in den 12 Glaslampen
die höchste Temperatur zu	38° C.	38° C.	30° C.
die niedrigste Temperatur zu	$24^1/_2$° C.	$24^1/_2$° C.	$24^1/_2$ C.
die durchschnittl. Temperatur zu	$28^1/_3$ C.	30° C.	$27^1/_4$° C.

Bei der zweiten Versuchsreihe betrug die Zimmertemperatur 28 bis 29° C., die Temperatur des Oeles in den Lampen 28 bis 49° C., letztere nur ausnahmsweise bei einer von 25 Lampen. Es war

	in sämmtlichen 25 Lampen	in 13 Metalllampen	in 12 Glaslampen
die höchste Temperatur	49° C.	49° C.	33° C.
die niedrigste Temperatur	$27,_8$° C.	$27,_8$° C.	29° C.
die durchschnittl. Temperatur	33° C.	36° C.	30° C.

Bei einer dritten Versuchsreihe betrug die Temperatur des Zimmers 32 bis $33^1/_3$° C., die des Oeles in den brennenden Lampen von 29 bis ausnahmsweise 54° C. Es war

	in sämmtlichen 25 Lampen	in 13 Metalllampen	in 12 Glaslampen
die höchste Temperatur	54° C.	54° C.	$36^2/_3$° C.
die niedrigste Temperatur	29° C.	29° C.	$29^1/_2$ C.
die durchschnittl. Temperatur	37° C.	$40^1/_2$ C.	$33^1/_2$ C.

Danach steigt die Temperatur des Oeles in brennenden Lampen oft über 38° C. Es muss also die zulässige Temperatur, bei der ein Petroleum entzündbare Dämpfe geben darf, auf höher als 38° C. festgesetzt werden; 49° C. dürfte nicht zu hoch sein.

Chandler[1]) schildert ferner eingehend die Raffination des Rohpetroleums, in der fractionirten Destillation, in der Behandlung mit

1) Monit. scientif. 1872 p. 963.

Schwefelsäure und in der mit Aetznatron oder Aetzammoniak bestehend. Die Produkte der Destillation sind folgende:

1. Cymogen, gasförmiges Produkt mit der Compressionspumpe condensirt; dient zur Eisbereitung und beginnt bei 0° zu sieden;
2. Rhigolen, mit Eis und Salz condensirt, dient als Anaestheticum und fängt bei 18,3° C. an zu sieden;
3. Gazolen, dient zur Carburirung des Leuchtgases und zur Bereitung von Luftgas;
4. Naphta (*Safety oil, American safety gas, Dant forth's oil*) als Fleckwasser und zum Wasserdichtmachen der Gewebe angewendet, ferner zur Denaturirung des Kerosens dienend;
5. Benzin, für Firnisse und Maler verwendbar;
6. Raffinirtes Petroleum (Petrosolaröl oder Kerosen), Lampenöl;
7. Paraffinöl. Nachdem nach der Abkühlung das Paraffin durch Abpressen ausgeschieden, dient das ablaufende Oel als Schmieröl;

Das im Handel vorkommende Lampenöl (Petrosolaröl, Kerosen) ist zum grossenTheil feuergefährlich, weil es mit grösseren oder geringern Mengen von Naphta vermischt ist. Ein Oel mit 45° C. Entzündungstemperatur entzündet sich auf Zusatz von

1 °/₀	Naphta	bei	39° C.
2 ,,	,,	,,	33° ,,
5 ,,	,,	,,	28° ,,
10 ,,	,,	,,	15° ,,
20 ,,	,,	,,	4,4° C.

Ein vollständig gefahrloses Oel, das nicht unter 51,6° C. siedet, führt [redacted]

den neuesten Erfahrungen in grossem Maassstab angelegt, alle Destillationsprodukte der Petroleumnaphta in jeder verlangten Quantität und von vorzüglicher Qualität zu liefern vermag. Die rectificirte Petroleumnaphta hat je nach ihrer Flüchtigkeit, resp. ihrem Siedepunkt und specifischem Gewicht, eine eigenthümliche Bezeichnung und Benutzung gefunden, welche die genannte Fabrik zu der folgenden Eintheilung der Destillationsprodukte veranlasst hat:

Specifisches Gewicht	Siedegrade		Preis pro Centner incl. Fass
0,65—0,66	40— 70° C.	Nr. 1. Petroleumäther (Kerosolen, Rhigolen, Sherwoodoil). Lösungsmittel für Kautschuk und Harze, Anästheticum.	8 Thlr. 15 Sgr.
0,66—0,69	70— 90° C.	Nr. 2. Gasoline (Canadol). Zur Extraction von Oelen aus Samen etc., zur Wollentfettung und Leuchtgasfabrikation.	8 Thlr. 15 Sgr.
0,69—0,70	80—110° C.	Nr. 3. Benzin (Fleckwasser).	7 Thlr.
		Nr. 4. Parfümirtes Benzin. Besteht aus Benzin Nr. 3 mit Zusatz eines feinen Parfüms. Salonfleckwasser.	8 Thlr. 15 Sgr.
0,71—0,73	80—120° C.	Nr. 5. Ligroine. Zum Brennen in den sogen. Ligroinelampen und zur Fabrikation von Patentleuchtgas.	6 Thlr. 20 Sgr.
0,72—0,75	120—170° C.	Nr. 6. Putzöl. Zum Putzen von Maschinentheilen etc., als Terpentinölsurrogat zum Verdünnen von Oelfarben, Lacken etc.	7 Thlr.

(In Ballons kosten sämmtliche Nummern 1/2 Thlr. pro Ctr. mehr.)

Der Gewerbeverein Reichenau bei Zittau[2]) richtete folgende gutgemeinte Ansprache an die Gewerbevereine Deutschlands: „Der Umstand, dass im hiesigen und in anderen Orten durch Petroleumexplosionen Schadenfälle vorgekommen sind, hat unserem Vereine Anlass gegeben, die Fragen zu ventiliren: ‚Welche Ursachen liegen derlei Explosionen zu Grunde und wie kann man sich gegen dieselben schützen?‘ Durch die veröffentlichten Ermittelungen anerkannter Autoritäten der Chemie ist es constatirt, dass das Petroleum — seitdem dessen Destillationsprodukt, das leichtentzündliche Naphta, welches allein dem Petroleum die Explosivität giebt, geringere Ver-

1) Deutsche Industriezeit. 1872 p. 7.

wendung findet als früher — in der Neuzeit auch bedeutend weniger sorgsam raffinirt nach Europa kommt, woraus wiederum hervorgeht, dass gerade solche Verschlechterung der Qualität die vermehrte Gefährlichkeit und Schädlichkeit dieses unentbehrlich gewordenen Leuchtstoffes, sowie die häufigen Unglücksfälle mit demselben herbeigeführt hat. Ein gut raffinirtes Petroleum soll erst nach vorheriger Erwärmung auf 40 bis 50° C. entzündlich sein; die Prüfungen aber, welche wir mit 11, hiesigen Verkaufsläden entnommenen, Sorten mittelst eines von Herm. Hannemann in Berlin, Zimmerstrasse 87, bezogenen Petroleum-Probers[1]) angestellt haben, haben folgendes Resultat ergeben:

	Dämpfeentwickelung bei	Vollständige Entzündung bei
Nr. 1	22° C.	29° C.
„ 2	20° „	30° „
„ 3	22° „	29° „
„ 4	23° „	30° „
„ 5	27° „	31° „
„ 6	18° „	27° „
„ 7	15° „	22° „
„ 8	18° „	28° „
„ 9	20° „	28° „
„ 10	30° „	37° „
„ 11	18° „	23° „

Uns ist durch diese Probe der Beweis geliefert, welche hohe Gefährlichkeit und Schädlichkeit das Petroleum bei dem jetzigen Grade seiner

[redacted]

leumnaphta erheblich gestiegen. Man hat in Amerika begonnen, die Naphta im Grossen zur Gasbereitung zu verwenden, wodurch dies früher nur in beschränkten Quantitäten zu verwerthende Nebenprodukt der Petroleumraffinerien zu einem gesuchten Artikel geworden ist. Eine bedeutende Preissteigerung, sowie das fast gänzliche Aufhören der Ausfuhr nach Europa wäre die unmittelbare Folge hiervon; dadurch sind wir jetzt lediglich auf die vorhandenen Vorräthe und die Produktion der wenigen inländischen Petroleumraffinerien angewiesen. Erstere sind zu fortgesetzt steigenden Preisen nahezu geräumt (in Antwerpen lagerten Mitte Juni 1872 nur circa 1000 Barrel Naphta gegen 18,000 Barrel im Juni vorigen Jahres), und die Petroleumraffinerien halten sowohl mit disponibler Waare, als mit Lieferungsverkäufen zurück, in der sicheren Aussicht auf eine weitere Steigerung der Preise. Benzin ist naturgemäss der Hausse des Rohmaterials gefolgt.

Ed. Meusel[1]) beschreibt einen Apparat zur Prüfung des Petroleums und des Solaröls, der auf demselben Principe beruht, welches van der Weyde[2]) zu gleichem Zwecke vorgeschlagen hat. Der Apparat besteht aus einem 150 Kubikcentimeter fassenden Kolben, in dessen Hals ein Bürettenrohr, mit der engen Oeffnung nach unten bis beinahe auf den Boden reichend, eingeschliffen oder durch einen Kork befestigt ist. Ausserdem hat es noch oben seitlich ein Thermometer. Man füllt den Apparat mit dem zu prüfenden Petroleum, Solaröl oder Ligroin bis zu einer Marke in dem Rohre an und erwärmt. Etwa vorhandenes Gas sammelt sich in dem Kölbchen und treibt die Flüssigkeit in der Röhre in die Höhe. Man kann auf diese Weise Gase und leicht siedende Kohlenwasserstoffe leicht entdecken. Man kann den Apparat auch mit Vorzug für die Bestimmung des Solaröles anwenden, bei welchem die Bestimmung des specifischen Gewichts eine Mischung von leichten und ganz schweren Kohlenwasserstoffen nicht von richtigem Solaröl zu unterscheiden vermag. Im letzteren Falle dient hauptsächlich die Ausdehnung zur Werthbestimmung. Petroleum, sog. gereinigtes, welches mit diesem Apparate bei 60° Gasblasen zeigt, brennt in den gewöhnlichen Lampen mit kleiner, leicht russender Flamme. Der Apparat zeigt $^1/_2$ Proc. Ligroin im Petroleum an.

R. C. Moffat und A. Mc. Laren[3]) in Glasgow liessen sich die Reinigung des Petroleums (für England) patentiren. Die Oele werden erst mit Salzsäure, dann mit Schwefelsäure behandelt. Der durch die Salzsäure niedergerissene Theer wird entfernt, das zurückbleibende Oel mit Wasser gewaschen und das Wasser vollständig abrinnen gelassen, bevor man die Schwefelsäure zusetzt. Den durch Behandlung mit letzterer Säure resultirenden Theer wäscht man aus und verdampft die Waschwasser, um die Schwefelsäure wiederzugewinnen. — Ganz ähnlich verfährt J. Young[4])

1) Ed. Meusel, Polyt. Centralbl. 1872 p. 310; Chem. Centralbl. 1872 p. 234; Deutsche Industriezeit. 1872 p. 155.
2) Jahresbericht 1871 p. 863.
3) R. C. Moffat und A. Mc. Laren, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 340.
4) J. Young, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 340.

(in Limefield). Die Oele werden in geeigneten thönernen Gefässen mit Salzsäuregas behandelt. Das Gas wird so lange eingeleitet, als es noch absorbirt wird. Die Flüssigkeit wird nun einige Zeit der Ruhe überlassen, dann von dem mit der Salzsäure gebildeten Niederschlage getrennt und schliesslich destillirt.

Grotowski[1]) stellte Versuche an über den Einfluss des Sonnenlichtes auf Petroleum. Das Petroleum nimmt, dem Sonnenlichte ausgesetzt, wie das Terpentinöl und andere Oele Sauerstoff aus der Luft auf, welcher sich in Ozon umwandelt. Letzteres geht mit den Bestandtheilen des Petroleums keine Verbindung ein, sondern bleibt frei und kann energisch oxydirend auf die mit ihm in Contact gebrachten Substanzen wirken. Ozonhaltiges Petroleum hat einen ganz veränderten Geruch, brennt schwierig und beschädigt die zum Verschlusse des Gefässes dienenden Korke sehr. Bei Anwendung von Glasgefässen ist die Farbe des Glases von Wichtigkeit in Bezug auf die Absorption des Gases. Farblose weisse Gläser im direkten Sonnenlichte befördern die Absorption am meisten, wobei das Petroleum gelb wird. Es empfiehlt sich deshalb das Conserviren des Petroleums in Metallgefässen, dazu benutzte Glasgefässe müssen aber stets vor Sonnenschein bewahrt werden.

J. H. Johnson[2]) (in London) liess sich für Jordery und Paschkoff (in Paris) ein Patent (in England) ertheilen auf ein Verfahren des Transports von Petroleum (oder einem ähnlichen Kohlenwasserstoff), welches darin besteht, dass man das Petroleum vorher mit einer Abkochung von Seifenwurzel (entweder der *Saponaria officinalis* oder der *Gypsophila*

[redacted]

[redacted]

:ung von Wärme und Druck auf die festen Paraffine beschrieben. Die Verf. haben gezeigt, dass diese Körper, in geschlossenen Gefässen einer hohen Temperatur ausgesetzt, unter Entwickelung von nur wenig Gas sich nahezu vollständig in Kohlenwasserstoffe verwandeln, welche bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleiben. Diese Umwandlung kann leicht in kleinem Maassstabe bewirkt werden. Einige Gramme gewöhnlichen Paraffins werden in eine starke, Vförmig gebogene Verbrennungsröhre eingeschmolzen; die Röhre ist mit Drahtgeflecht wohl umgeben und der das Paraffin enthaltende Schenkel in einem Gasverbrennungsofen seiner ganzen Länge nach mässig erhitzt. Wenn die Wärme geeignet regulirt wird, so destillirt das Paraffin rasch über und erstarrt in dem kalten Theil der Röhre. Die Gasflammen werden nun niedergeschraubt, die Röhre umgedreht und das Paraffin von Neuem destillirt. Nach wenigen Wiederholungen dieses Processes gewinnt das Paraffin Butterconsistenz und die Wärme der Hand genügt, es zu verflüssigen, und nach etwa einem Dutzeud Destillationen bleibt der grössere Theil der Substanz beständig flüssig. Es scheint unerlässlich zu sein, das Paraffin auf diese Weise über zu destilliren und zu verdichten; durch blosses Erhitzen in der Röhre und Zurückfliessenlassen der verdichteten Dämpfe wird die Umwandlung in flüssige Produkte niemals erreicht. Auch scheinen nur die Paraffine vom höchsten Siedepunkt, welche unter gewöhnlichen Umständen fest sind, eine solche Umsetzung zu erfahren. Die Schnelligkeit, mit welcher die Verwandlung in flüssige Kohlenwasserstoffe vor sich geht, ist dem Anscheine nach abhängig von der complicirten Zusammensetzung. Es wurden die Grenzen, innerhalb welcher Zersetzung stattfindet, nicht mit Bestimmtheit festgestellt, aber es wurde gefunden, dass eine Mischung von Paraffinen und Olefinen, welche bei etwa 255° siedet, in einer zugeschmolzenen Schenkelröhre wiederholt vorwärts und rückwärts destillirt werden konnte, ohne die geringste Veränderung zu erleiden.

Die Verf. haben die Umwandlung festen Paraffins in flüssige Produkte in grösserem Maassstabe wiederholt, in der Hoffnung, Einblick in die Constitution der höheren Glieder der Kohlenwasserstoffreihe C_nH_{2n+2} zu erhalten. Das hierzu verwandte Paraffin war aus Kohlenschiefer dargestellt, es schmolz bei 46° und hatte (wenn es unter Druck erstarrt war) das specifische Gewicht 0,906 bei 13°. Es bestand aus:

C	85,14
H	14,81
	99,95

3½ Kilo Paraffin lieferten etwa 4 Liter flüssiger Kohlenwasserstoffe, welche nach ihren Siedepunkten sich in folgender Weise schieden:

Siedepunkt	unter	100°	0,3 Liter,
,,	von	100—200°	1,0 ,,
,,	,,	200—300°	2,7 ,,
			4,0 Liter.

Eine beträchtliche Menge Substanz, welche bei den Temperaturen des Quecksilberthermometers nicht überdestillirt werden konnte, blieb in der Re-

torte zurück und wurde beim Abkühlen fest. Wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether liess diese Substanz mit dem constanten Schmelzpunkt 41,5° erhalten. Sie bestand aus:

C	85,19
H	15,34
	100,53

Die Einwirkung von Brom auf diesen Körper bewies, dass er der Reihe C_nH_{2n+2} angehört. Wurde er in der oben beschriebenen Weise in einer geschlossenen Röhre erhitzt, so wurde er leicht in flüssige Kohlenwasserstoffe gespalten, welche sich als eine Mischung von Körpern der Formel C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n}.

Die 4 Liter Flüssigkeit wurden einer systematischen fractionirten Destillation über Natrium unterworfen; der grössere Theil der Operation wurde in einem Apparate nach Warren vollzogen. Auf diese Weise wurden folgende Antheile abgeschieden (die Siedepunkte sind uncorrigirt):

1.	35— 37°	7.	193—195°
2.	65— 70°	8.	212—215°
3.	94— 97°	9.	230—235°
4.	122—125°	10.	252—255°
5.	145—148°	11.	273—276°
6.	170—172°	12.	290—295°

Mit Hülfe von Brom wurde gezeigt, dass alle diese Portionen Mischungen von Kohlenwasserstoffen der Aethylen- und Sumpfgasreihe seien, und es

[redacted]

[redacted]

Siedepunkte.

$C_5H_{10}Br_2$	184—188°
$C_6H_{12}Br_2$	195—200° Spec. Gew. 1,5967 bei 20°
$C_7H_{14}Br_2$	erleidet Zersetzung. Spec. Gew. 1,5146 bei 18°,5
$C_8H_{15}Br$	185—190°
$C_8H_{16}Cl_2$	bei etwa 235° unter Zersetzung
$C_9H_{17}Br$	208—212°

Die Verf. haben ferner einige wenige Abkömmlinge der Glieder aus der Sumpfgasreihe dargestellt und die Einwirkung von Untersalpetersäure auf das bei 122—125° siedende Gemisch untersucht. Es wäre ohne Zweifel interessant gewesen, das Mengenverhältniss der aus dem zersetzten Paraffin abgeschiedenen zwölf Portionen zu bestimmen. Aber wenn man bedenkt, dass deren Trennung nur nach mehreren tausend Destillationen bewirkt werden konnte, so wird es augenscheinlich, dass nach so lange fortgesetzter Behandlung die Quantitäten keinen Schluss erlauben auf die in der ursprünglichen Flüssigkeit enthaltenen Mengen. Doch scheint es, als ob die bei 94—97°, sowie die bei 122—125° siedenden Flüssigkeiten, wenn überhaupt, jedoch nur um ein Geringes weniger betrügen, als die bei 252—255° und 273—276° siedenden Antheile.

C. Schorlemmer[1]) macht Mittheilungen über die Siedepunkte der concreten Paraffine und deren Abkömmlinge.

P. Champion[2]) stellte durch Behandeln von Paraffin mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure bei 90° eine gelbe ölartige Säure, die Paraffinsäure $C_{26}H_{26}NO_{10}$ dar, die sich nicht in Wasser, leicht dagegen in Aether, Alkohol, Amyl- und Methylalkohol löst. Ihr specifisches Gewicht = 1,14.

H. Hodges[3]) reinigt Paraffin in folgender Weise: Das rohe Paraffin wird geschmolzen, in Kuchenform gegossen und langsam abkühlen gelassen. Diese Kuchen legt man dann auf irgend ein poröses Material, das gelinde erwärmt wird, die zwischen den Paraffinkrystallen zurückgehaltene Flüssigkeit u. s. w. fliesst nun weg und wird absorbirt.

H. E. Gintl[4]) lieferte eine eingehende statistische Arbeit über galizisches Petroleum und Ozokerit auf der (nächstjährigen!) Wiener Weltausstellung. A. Fauck[5]) beschrieb die Art und Weise der Petroleumgewinnung in Galizien und Amerika.

R. Böttger[6]) empfiehlt zur Herstellung schwarzer Kerzen aus Paraffin (und anderer Leuchtmaterialien) die Digestion des geschmolzenen

---

1) C. Schorlemmer, Chemic. News 1872 Nr. 640 p. 100; 643 p. 133.

2) Champion, Compt. rend. LXX p. 320; Monit. scientif. 1872 Nr. 367 p. 616; Chem. News 1872 Nr. 660 p. 35; Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 647.

3) H. Hodges, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 732.

4) H. E. Gintl, Allgem. Illustr. Weltausstellungs-Zeit. 1872 Bd. I Nr. 22 p. 236.

5) A. Fauck, Berg- u. Hüttenm. Zeit. 1872 Nr. 41 p. 351; Dingl. Journ. CCVI p. 237; Polyt. Centralbl. 1872 p. 1352.

6) R. Böttger, Jahresbericht des phys. Vereins in Frankfurt a. M. 1870/71 p. 15; Dingl. Journ. CCV p. 491; Chem. Centralbl. 1872 p. 744.

Paraffins mit gröblich gestossenen Anacardiumnüssen. (Sollte dem Verf. die gleichlautende Vorschrift aus dem Jahre 1866 [1]) entgangen sein? D. Red.)

Lampen.

Sicherheitslampen. [2]) Das dringende Bedürfniss, dem Steinkohlen-Bergmann Schutz zu gewähren gegen einen ihn stets bedrohenden unsichtbaren, meistentheils unerwartet und plötzlich über ihn herein brechenden bösen Feind, die schlagenden Wetter oder in einem gewissen Verhältniss mit atmosphärischer Luft vermengte Kohlenwasserstoffgase, die sich an dem offenen Grubenlichte entzünden, explodiren und sowohl hierbei, als auch durch die zurückbleibenden irrespirablen Gase Gesundheit und Leben gefährden, hält das Bestreben stets rege, eine Lampe herzustellen, welche die Anwesenheit schlagender Wetter in ihrer Umgebung anzeigt, ohne sie zu entzünden und ohne in ihrem Lichteffect beeinträchtigt zu werden. Die im Verlauf der Zeit zu diesem Zwecke ersonnenen Vorrichtungen, insbesondere die Sicherheitslampen von Davy, Müseler, Dubrulle, Stephenson u. A. m., bei welchen die Lichtflamme durch einen über derselben angebrachten hohlen Cylinder von Metallgaze verhindert wird, unmittelbar mit den sie umgebenden Wettern der Grubenbaue in Verbindung zu treten und dieselben zu entzünden, haben neben diesem grossen Vortheile auch manche Nachtheile in ihrer Benutzung und geben durch letztere dem Bergmanne Veranlassung, theils im angebornen Leichtsinn, theils im Bestreben, sich durch eine bessere Beleuchtung [redacted]

zuverlässigen Sicherheitslampe, einen grossen Schritt gethan, und wenn auch der eine oder der andere Theil der von ihm angegebenen Construction einer solchen Lampe noch einer Verbesserung fähig ist, so hat er doch den richtigen Grundsatz, auf welchem die Construction einer ihrem Zweck entsprechenden Sicherheitslampe beruhen muss, erkannt und befolgt. Seine Lampe giebt besseres Licht als irgend eine der älteren Sicherheitslampen und gewährt zugleich einen solchen Schutz gegen schlagende Wetter, dass die dadurch erlangte Sicherheit als vollkommen betrachtet werden kann, weil eine Explosion der Gase innerhalb der Lampe einer solchen ausserhalb derselben vorhergehen muss, dadurch aber das Licht ausgelöscht wird, bevor die letztere erfolgen kann. Durch den oberen Theil der Lampe können keine Wetter oder Gase eindringen, ohne mit der Flamme in Berührung zu kommen. Bei guten Wettern ist das Licht der Lampe hell, verliert aber bei schlechten Wettern seinen Glanz, indem die Flamme länger wird; sobald genügende schlagende Wetter vorhanden sind, um gefährlich zu werden, erfolgt eine Explosion innerhalb der Lampe und das Licht erlischt sofort. Ferner kann man, sobald die Lampe angezündet ist, nicht mehr zu dem Lichte gelangen, ohne solches dabei auszulöschen. Dies scheint aber auch wohl alles zu sein, was man von der Sicherheitslampe verlangen kann, wenn sich in der Praxis bewährt, was die Theorie verspricht und was sich bei Versuchen unter erschwerenden Umständen, welche von Bergleuten von bewährter Einsicht und 40jähriger verantwortlicher Thätigkeit auf den Gruben der Reviere von Barnsley und St. Helena ausgeführt worden sind, bestätigt hat.

Wie bei fast allen werthvollen Erfindungen, zeichnet sich auch diese Lampe durch Einfachheit der Construction aus. Am Boden derselben befindet sich eine durch eine von sehr kleinen Löchern durchbrochene Metallplatte geschützte Luftkammer von der Gestalt eines abgestumpften Kegels, deren oberer Rand den Lampendocht enge umschliesst, so dass die Luft nur auf diesem Wege zu dem Dochte gelangen kann, und jedes so zur Lampe gelangende Luft- oder Gastheilchen in unmittelbare Berührung mit der Flamme kommen muss. In der Mitte der Luftkammer befindet sich der Oelbehälter und der Raum zwischen der Aussenfläche des letzteren und der innern Fläche der Luftkammer beträgt nur $^1/_8$ Zoll, so dass darin, wie Plimsoll mit Recht behauptet, keine explosive Flamme existiren kann. Sollte dies dennoch zu befürchten stehen, so würde es leicht sein, der Lichtflamme die zum Brennen nöthige Luftmenge zuzuführen, indem man die Luftkammer in sechs oder acht von einander getrennte Räume theilt und der Luftzutritt nur abwechselnd durch einen um den anderen dieser Räume bewirkt, also die Hälfte derselben verschliesst. Strömen aber schlagende Wetter durch die Oeffnungen in der Metallplatte ein, so gelangen sie unmittelbar an das brennende Licht, explodiren an demselben und treiben die entzündeten Gase nach allen Richtungen hin. Es kann sich jedoch keine hinreichende Menge dieser entzündeten Gase bilden, um den oberen Theil des mit eingekitteten Gläsern versehenen Cylinders zu gefährden, und nur das Hervordringen der entzündeten Gase *durch die Oeffnungen*, durch welche die Wetter eingetreten sind, könnte *gefährlich werden*, was [illegible] ch wird, dass die Flamme in der

Luftkammer, sowohl wegen des beschränkten Raumes dieser letzteren, als auch wegen der Dichtigkeit der Gase sogleich erlöschen muss.

Für den Fall, dass diese Vorsicht nicht für genügend erachtet werden möchte, hat Plimsoll noch eine andere Vorrichtung angegeben, welche genügend erscheit, die Gefahr auch in den unsichersten Gruben zu beseitigen. Er verbindet nämlich die Luftkammer der Lampe vermittelst einer Haube und eines biegsamen Rohres mit einem, aus einem Beutel oder einem anderen Gefässe bestehenden Reservoir guter Luft, welche zur Speisung der Lampe dient. Das Licht muss daher erlöschen, sobald das Reservoir geleert ist, oder auch wenn etwa an der Oeffnung, durch welche die Rückstände der Verbrennung ausziehen, ein nach unten gerichteter Luftzug eintreten sollte, weil in letzterem Falle die Flamme in dem engen Durchgange der Luftkammer keine genügende Nahrung zu ihrer Erhaltung findet und sogleich erlöschen muss. Plimsoll behauptet daher, dass diese Lampe selbst in solchen Grubenbauen mit Sicherheit zu gebrauchen ist, in welchen Niemand ohne Taucherhelm und Luftzuführung aus einem ähnlichen Reservoir, wie das zur Speisung seiner Lampe benutzte oder ohne Luftzuführungsrohr und Druckpumpe zu athmen vermag. Diese Lampe bietet neben ihrem Hauptziele, Explosionen schlagender Wetter in den Grubenbauen ganz oder doch fast ganz unmöglich zu machen, mehrere andere ihre Verwendung in Steinkohlengruben empfehlende und dem Erfinder den Dank der Bergarbeiter sichernde Nebenvortheile dar. Das dem Dochte entströmende Gas des Oeles wird vollständig aufgezehrt. Die Lichtflamme ist dadurch glänzender und die ganze Leuchtkraft auf die Erleuchtung der Arbeit

cylinder geschützt zu werden braucht, und das bessere Licht wird als eine willkommene Gabe betrachtet werden, weil die Bergleute dadurch die zu gewinnende Steinkohle besser sehen und reiner gewinnen können. 5) Der Wetterzug mag so stark als möglich sein ohne die Lampe auslöschen zu können, weshalb auch die durch das Wiederanzünden ausgelöschter Lampen entstehende Gefahr bei dem Gebrauch dieser Lampe vermindert ist. 6) Bei einer innerhalb der Lampe erfolgenden Explosion kann die Flamme durch den Luftzug, wie stark derselbe auch immer sein möge, nicht nach aussen geführt werden, wodurch also eine andere Gefahr beseitigt ist.

Wie aus der Beschreibung der Sicherheitslampe von Plimsoll hervor geht, beruhen die Vortheile, welche dieselbe bei ihrer Benutzung in den durch schlagende Wetter bedrohten Grubenbauen darbietet, vorzugsweise in der von der Construction der meisten Sicherheitslampen abweichenden Art der Zuleitung der äusseren Luft oder Wetter zu dem brennenden Dochte, indem, sobald schlagende Wetter damit auftreten, solche zu demselben gelangen, sich entzünden und explodiren, dabei aber das Licht auslöschen und in dem engen Zuleitungscanale selbst erlöschen, ohne die zündende Flamme den Wettern ausserhalb der Lampe mitzutheilen. Die Lampe zeigt also das Vorhandensein der schlagenden Wetter in dem Grubenbaue an und gestattet es, deren Abzug vor Belegung desselben zu bewirken. Wie gross die Empfindlichkeit der Plimsoll'schen Sicherheitslampe gegen schlagende Wetter ist, um deren Auftreten früh genug anzuzeigen, damit der Gefahr rechtzeitig vorgebeugt werden könne, muss erst durch umfassende Versuche mit dieser Lampe festgestellt werden. Doch dürfte dieselbe sich nicht dazu eignen, die nothwendige vorgängige Untersuchung der Grubenbaue vor dem Einfahren jeder wechselnden Belegschaft vorzunehmen. Das Mining Magazine etc. empfiehlt daher auch dem Erfinder, seine Lampe in den Versammlungen englischer Steinkohlen-Bergleute auszustellen, in welchen sich dann gewisse Freiwillige zum Gebrauch derselben und Gelegenheit zu ausgedehnten Versuchen damit finden würden. Es sind indessen auch schon andere, weniger günstige Urtheile über die neue selbsterlöschende Sicherheitslampe von Plimsoll in der englischen Presse laut geworden, welche dieselbe als eine blosse Modification der Stephenson'schen Lampe und das Princip, auf welchem ihre Construction beruht, zwar als gut bezeichnen, dagegen aber für gewisse Steinkohlengruben einen grossen Mangel darin erblicken, dass bei dem Gebrauch dieser Lampe die Bergleute in dem gefährlichsten Augenblicke im Dunkeln gelassen werden. Aus diesem Grunde hat die Stephenson'sche Lampe daher auch nur auf einem Theile der englischen Steinkohlengruben Eingang gefunden, während auf vielen anderen die Davy'sche Sicherheitslampe allein im Gebrauch geblieben ist und auch unbedingt diesen Vorzug verdienen dürfte, vorausgesetzt, dass sie von tadelloser Arbeit und gutem Material, wie z. B. jene von Abbot in Gateshead oder von Watson in Newcastle, ist. Unter allen Umständen verdient die Davy'sche Sicherheitslampe den Vorzug bei der vorgängigen Untersuchung der Grubenbaue vor dem Anfang der Schichten durch die dazu gewählten Bergleu[illegible]ch ist, diese Bergleute der für sie verlockenden V[illegible]rloschene Lampe wieder an-

[redacted]

zuzünden, welchem sogar manche Aufseher nur schwer zu widerstehen vermögen.

Bekanntlich ist es eine höchst schwierige Aufgabe, die Sicherheitslampen für Kohlengruben der Art einzurichten, dass sie nicht von den Bergleuten auf die eine oder andere Weise geöffnet werden können; die Arbeiter pflegen dieses Oeffnen selbst bei gefährlichster Nähe schlagender Wetter trotz aller Warnungen guten Muthes auszuführen, um sich helleres Licht zu verschaffen oder das erloschene Licht wieder zu entzünden. Auf den Harecastle und Woodshults Gruben in Staffordshire ist nun eine von Craig und Bidder[1]) erfundene Lampe in Anwendung, bei welcher ein derartiges unbefugtes Oeffnen durchaus nicht stattfinden kann. Nach den uns vorliegenden sehr unvollständigen Mittheilungen beruht das Princip derselben darauf, dass sie nach dem Zuschrauben nur durch einen starken Magneten geöffnet werden kann (der wohl eine Sperrvorrichtung auslöst). Die Einrichtung kann an jeder gewöhnlichen Sicherheitslampe angebracht werden und betragen die Kosten nur etwa 10 Sgr.

Ph. Carl[2]) (in München) theilt seine Erfahrungen über das Sauerstofflicht im physikalischen Hörsaale mit. Bei Versuchen über Sauerstoffbeleuchtung erwies sich die von Philipps angegebene Methode[3]) als ungemein einfach, und dieselbe gab ein so schönes Licht, dass der Verf. beschloss, dasselbe anstatt des Drummond'schen Kalklichtes bei seinen Vorlesungen zu benutzen. Nach einigen Vorversuchen ist er nun im Besitze einer Einrichtung, die ein intensives Licht giebt, welches dem Kalklichte in [redacted]

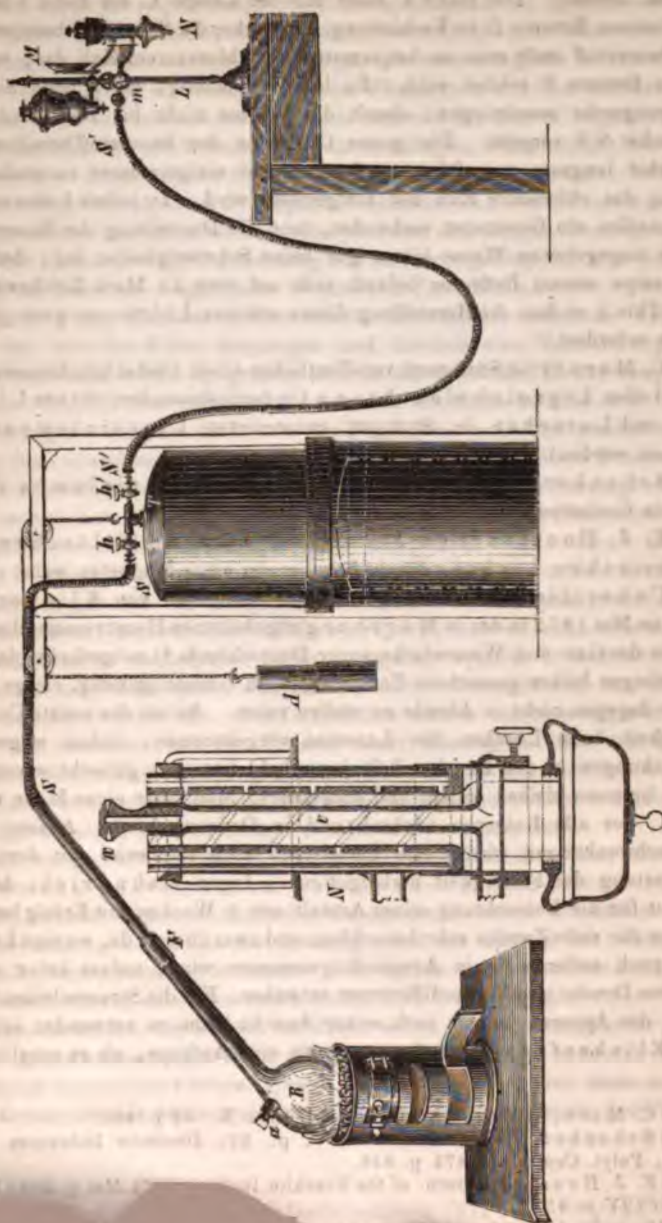


Fig. 67 bis 68.

[redacted]

kann beliebig vermindert werden, da es aus mehreren, über einander gelegten Stücken besteht. Der Hahn h' steht mit der Lampe L, der Hahn h mit der gusseisernen Retorte R in Verbindung, in welcher der Sauerstoff bereitet wird. Den Sauerstoff stellt man am bequemsten aus chlorsaurem Kali dar, welches in der Retorte R erhitzt wird. Es ist zweckmässig, bei F noch ein Verlängerungsrohr anzubringen, damit die Wärme nicht bis zum Kautschukschlauche S S vorgeht. Die ganze Operation der Sauerstoffbereitung soll möglichst langsam ausgeführt werden, da bei einigermassen zu starker Erhitzung das chlorsaure Kali mit fortgerissen wird. In jedem Laboratorium ist ohnedies ein Gasometer vorhanden, und die Darstellung des Sauerstoffes in der angegebenen Weise bietet gar keine Schwierigkeiten dar; der Preis der Lampe sammt Reflector beläuft sich auf etwa 21 Mark Reichswährung (= 7 Thlr.), so dass die Herstellung dieses schönen Lichtes nur ganz geringe Kosten erfordert.

C. Marx[1]) (in Stuttgart) veröffentlichte einen höchst beachtenswerthen Artikel über Ligroinbeleuchtung (in der insbesondere die von Lilienfein und Lutscher in Stuttgart construirten Ligroinlampen besprochen werden).

Schenker[2]) construirte eine verbesserte Ligroinlampe (transportable Gaslampe).

E. J. Houston[3]) (in Philadelphia) nahm ein Erlöschen des elektrischen Lichtes durch Annäherung eines Magneten wahr.

Ueber die Gaszünder für Strassenlaternen von Klinkerfues

[redacted]

Districte einer Stadt ohne Berücksichtigung ihrer Höhenlage zu verbinden und dabei noch die regelmässige Entzündungsfähigkeit des Apparates zu erhalten, dahin, dass der Höhenunterschied der Laternen bei den Verbesserungen, die er eben zu machen im Begriff stehe, gar keine Schwierigkeit mehr bereiten könne. In Bezug auf die Verdunstung der Flüssigkeit, und den Einfluss derselben auf das Functioniren des Apparates bemerkt er, dass er vorgeschlagen habe, in den Apparat ein kleines Reservoir einzufügen, einen kleinen Behälter, der mit einer unten offenen Spitze auf dem Kohlenelement ruht, und aus welchem sich jedesmal, wenn Flüssigkeit verdunstet ist, das Niveau aus dem Reservoir wieder herstellen würde. Bis jetzt hat sich übrigens herausgestellt, dass selbst im Sommer die Verdunstung nur eine sehr geringe ist, und deshalb hat man das Reservoir weggelassen. Weiter hob Prof. Klinkerfues hervor, dass in der ersten Zeit des Gebrauches die Flüssigkeit, womit der Apparat gefüllt ist, von der Kohle eingesogen und dadurch eine Veränderung des Niveaus verursacht wird, die grösser ist, als die durch die Verdunstung veranlasste. Was die Ausdauer des Apparates in der Kälte betrifft, so ist nicht nur zu erwägen, dass das Einfrieren der Flüssigkeit verhindert werden muss, sondern dass alle chemischen Affinitäten bekanntlich bei niederer Temperatur sehr viel schwächer werden und dass der durch die Elemente hervorgebrachte Strom schwächer ist bei niederen Kältegraden. Nach Versuchen von Prof. Klinkerfues zündete bei einer Temperatur von — 24° C. die Flamme in 8 bis 10 Secunden, während sie gewöhnlich nur 5 bis 6 Secunden brauchte. Gegenüber der Frage, ob der Schatten, den der Apparat wirft, nicht störend sei, bemerkt Prof. Klinkerfues, dass es leicht sein werde, den Candelaber so einzurichten, dass der ganze Apparat in dem Kopf des Candelabers angebracht wird, und von demselben nichts sichtbar ist, als der Draht und die Drahthalter. Die Drahthalter werden um so weniger stören, als sie den dunklen Theil der Flamme nicht überragen. Bei den neuen Apparaten wird eine Einrichtung dahin getroffen, dass man den Druck, der zünden oder löschen soll, nur auf wenige Secunden herzustellen braucht, und dass es im Uebrigen gleich sein wird, welchen Druck man hat.

Der vorige Jahresbericht [1]) hat bereits eine Mittheilung über den hydrostatisch-galvanischen Gas-Anzünder von Klinkerfues gebracht, welche dem amerikanischen Patent des Erfinders entnommen war. Diese Mittheilung ist indess unvollständig, und der Apparat hat neuerdings wesentliche Verbesserungen erfahren. Wir theilen nun nachstehend eine genauere Beschreibung desselben durch N. H. Schilling [2]) mit.

Zum Anzünden von Gas ist das Platin schon öfter benutzt worden, und zwar in seinem schwammigen oder pulverförmigem Zustande; wenn man jedoch etwa den Döbereiner'schen Apparat ausnimmt, so hat man einen eigentlichen Erfolg niemals damit erreicht. Die angewendeten Formen des Platins

---

1) Jahresbericht 1872 p. 9[illegible]

2) N. H. Schilling, Jo[illegible] uchtung 1872 p. 9; Leipziger Blätter für Gewer[illegible] 1 J[illegible] und 9 p. 127; Dingl. Journ. CCIII p. 45[illegible] z. 1872 p. 264.

[redacted]

sind bei dem oftmaligen Gebrauche desselben zu leicht Veränderungen unterworfen, welche es unbrauchbar machen. Auch ist frisch bereiteter Platinschwamm gar nicht geeignet, gewöhnliches Leuchtgas zu entzünden. Klinkerfues hat nun den Versuch gemacht, statt des Schwammes Platindraht anzuwenden, und die Temperatur ermittelt, bei welcher derselbe im Stande ist, Leuchtgas zu entzünden. Ein solcher Draht wurde zwischen den Polen einer schwachen Zink-Kohlen-Batterie eingeschaltet und war selbst im Dunkeln noch nicht sichtbar glühend, als er schon das Gas entzündete. Diese Eigenschaft des Drahtes und andererseits der hydraulische Abschluss des galvanischen Stromes sind nun die wesentlich charakteristischen Momente des Apparates, welchen Klinkerfues zum Anzünden der Gaslampen construirt hat. Wäre ein stärkerer galvanischer Strom nöthig, so würde die Wirksamkeit der Batterie sehr rasch erschöpft werden, und es würde unmöglich sein, den Apparat Monate lang ohne Erneuerung der Füllung zu benutzen. Die Herstellung und Unterbrechung des Stromes auf hydraulischem Wege ergiebt dabei das bequemste Mittel, um die katalytische Wirkung momentan herzustellen und dann behufs der Ersparniss von Material sofort wieder zu unterbrechen.

Der erste Apparat ist in Figur 69 im Vertikaldurchschnitt dargestellt. Derselbe besteht aus einem dünnen Glasgefäss *a* mehrere Zoll hoch, welches am Boden geschlossen und oben mit einem Deckel *b* in der Art versehen ist, dass derselbe über den Ring a^1 luftdicht aufgeschraubt ist. Zur besseren Dichtung ist ein Futter von Kautschuk b^1 untergelegt. An dem Deckel sind die beiden Elemente Zink und Graphit befestigt. Man kann ihnen die Form

[redacted]

[redacted]

Fig. 69.



Fig. 70.

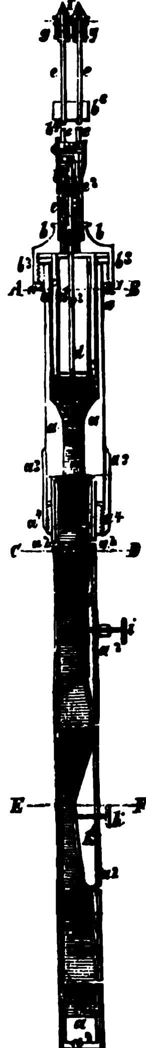


Fig. 71.

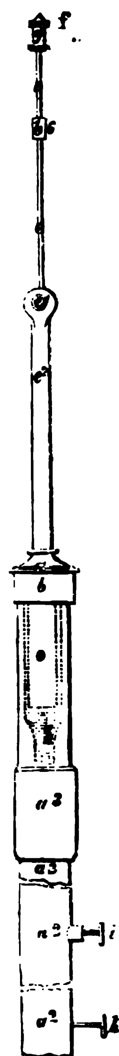
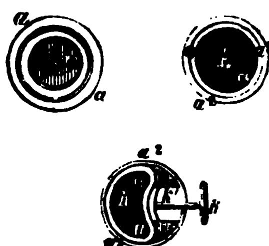


Fig. 72 bis 74.



bringen. So lange der Apparat vertical steht, werden die Elemente nicht von der Flüssigkeit berührt; es findet also dann kein galvanischer Strom und kein Verbrauch von Material statt. So lange die Mischung verhältnissmässig frisch ist, wird der Platindraht so weit rothglühend, dass ein Papierstreifen, der mit Chlorkalium — es ist wohl chlorsaures Kali gemeint — getränkt ist, daran zum Brennen kommt.

Fig. 75.

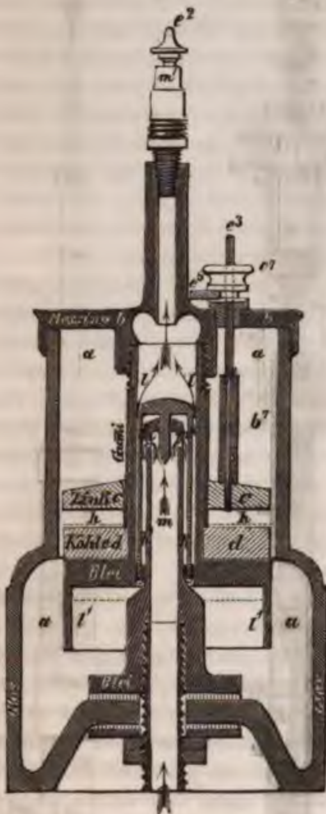
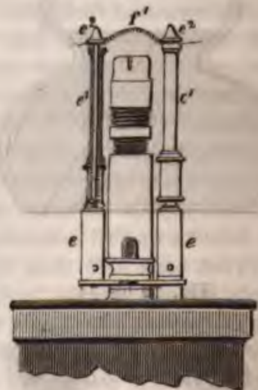


Fig. 76.



Fig. 77.



Damit man mit dem Apparate auch solche Flammen anzünden könne, die man mit der Hand nicht erreichen kann, ist der Apparat construirt, welchen Figur 69 bis 74 darstellen. Hier ist das Gefäss a in seinem oberen Theile aus einem harten Material, vorzugsweise aus Glas, in seinem unteren Theile aber aus einem elastischen Material, wie Kautschuk, hergestellt, und dieser untere Theil ist mit einem Rohr a^2 von Messing umgeben. Der elastische Theil legt sich oben über das Rohr a^2 und wird durch einen Muff a^3 gehalten,

welcher das Rohr a^2 mit dem oberen, gläsernen Theil fest verbindet, indem er an seinem unteren Ende auf das Stück a^4 aufgeschraubt ist. Der Deckel b schraubt sich auf das Stück a^1 auf, wie in Figur 72 gezeichnet ist. Das röhrenförmige Zinkstück c ist mit einer Flansche versehen, welche von unten in den Deckel hinein passt, und die untere Seite der Flansche ruht auf einem Kautschukringe b^2, der zwischen ihr und dem oberen Rande des Gefässes a liegt. Die Elektroden e können sich um den Zapfen e^1 drehen, sind aber durch Kautschuk b^4 von einander isolirt. Die eine Elektrode e communicirt mit dem Zinkelement c durch das Messingröhrchen e^2, die andere mit dem Kohleelement d durch den Draht e^3, welcher durch eine Umlage von einem Kautschukröhrchen b^5 isolirt ist. Die Stellung der Elektroden gegen einander ist gesichert durch ein Verbindungsstück b^6 von Kautschuk, welches sie gegen ihr oberes Ende mit einander verbindet. Das Rohr a^2 ist mit einer Stellschraube i und einer Platte i^1 versehen; durch Stellung dieser Schraube und dadurch erfolgendes Andrücken der Platte ist man im Stande, das Niveau der Flüssigkeit h zu reguliren.

So wie der Apparat in Figur 70 gezeichnet ist, findet der galvanische Strom statt; die Flüssigkeit im Behälter a ist gehoben und berührt das Plattenpaar $c\,d$. Dies ist bewirkt worden durch Andrücken des Knopfes k gegen die Feder k^1, wodurch das elastische Rohr mit der Flüssigkeit zusammengedrückt wurde, wie es bei EF in Figur 70 gezeichnet ist. Sobald man den Apparat nun so hält, dass der Platindraht mit dem ausströmenden Gase in Berührung kommt, wird sich das Gas entzünden. Lässt man nachher den Knopf k los, so nimmt das Kautschukrohr sofort seine ursprüngliche Form wieder an; das Niveau der Flüssigkeit senkt sich so weit, dass es die Elemente nicht mehr berührt, und der galvanische Strom ist unterbrochen. Eine Schattenseite für die Ausführung dieser Apparate besteht nach Aussage des Erfinders darin, dass die Beschaffenheit der Kautschukröhren für diesen speciellen Zweck viel zu wünschen übrig lässt.

Die wichtigste Modification der Erfindung ist unstreitig der Apparat für das Anzünden der Strassenflammen, wie er in Figur 75 bis 77 dargestellt ist. Für die Zwecke der Strassenbeleuchtung ist es vor allen Dingen nöthig, dass das Oeffnen und Absperren des Gaszuflusses, welches bis jetzt durch die einzelnen Anzünder geschieht, auf andere Weise eingerichtet werde; denn die ganze Erfindung eines selbstthätigen Anzündens würde keinen Werth haben, wenn man damit nicht auch den selbstthätigen Verschluss verbände. Prof. Klinkerfues benutzt nun zu diesem Zweck einen hydraulischen Verschluss, der mittelst einer geringen Druckveränderung hergestellt und aufgehoben wird. Jede Strassenlaterne bekommt ihren eigenen Apparat, und mittelst kleiner Druckveränderungen werden in der Flüssigkeit, womit der Apparat gefüllt ist, Niveaudifferenzen hergestellt, deren eine das Oeffnen des Gaszuflusses, die andere das Anzünden des Gases bewirkt.

Das Gefäss a, welches vorzugsweise aus Glas gemacht wird, enthält eine cylindrische Röhre l, welche sich unten zu einem Cylinder l^1 von mehr als dem dreifachen Durchmesser erweitert. Die beiden galvanischen Elemente c und d sind in Form von Ringen construirt und mit dem Deckel b in folgender

[redacted]

Wasser verbunden. Das Zinkelement c ist an einem Messingdraht e^4 befestigt, der mit einem Kautschukröhrchen b^7 umgeben ist. Der Draht ist durch den Deckel b nach oben hindurch geführt und dort durch eine Kautschukpackung vom Deckel isolirt, steht dagegen in metallischem Contact mit der Messingscheibe e^5, auf welcher eine der beiden Elektroden e aufsitzt. Die andere Elektrode e ist direkt auf dem Deckel b befestitgt. Das obere Ende des Drahtes e^4 ist mit Gewinde versehen und wird durch eine Mutter e^7 gehalten, mittelst deren man die Höhe des Zinkelementes c reguliren kann. Das Kohleelement d liegt frei auf dem unteren erweiterten Ansatz des Bleirohres l auf. Der Platindraht f^1 ist spiralförmig gewunden, wie in Figur 8 dargestellt ist, und wird durch folgende Vorrichtung gehalten: Ueber den Draht e ist eine Messinghülse e^1 geschoben, die unten auf einer Spiralfeder aufsitzt und von derselben gegen den oberen Knopf e^2 gedrückt wird, wobei sie den Platindraht festklemmt. Will man den Platindraht heraus nehmen, so braucht man nur die Hülse e^1 mit den Fingern niederzudrücken. Das Gefäss a hat unten eine Vorrichtung, durch welche es auf das Brennerrohr der Strassenlaterne aufgeschraubt wird, die aber in der Zeichnung nicht angegeben ist. Das Rohr m, welches das Gas zum Brenner m^1 führt, reicht in dem Rohr l so hoch hinauf, dass die Oeffnungen, durch welche das Gas austritt, immer über dem Niveau der Füllflüssigkeit liegen, und es ist mit einem etwas weiteren Rohr m^2 umgeben, welches oben geschlossen und unten offen ist, Die Stellung des Rohres m^2, resp. seines unteren Randes, kann mittelst einer Schraube regulirt werden, welche inwendig im Rohr m^2 an dessen oberem Theile befestigt ist, [redacted]

Schrauben wieder nach Bedarf reguliren. Die dritte Function des Apparates, welche allerdings der Zeit nach zwischen den beiden vorhergehenden liegen muss, besteht darin, dass das Gas ausströmen und sich entzünden muss. Dieser Function entspricht der stärkste Druck, in der Praxis ein Extradruck von etwa 2 Millimeter. Bei diesem Drucke wird die Flüssigkeit in den unteren erweiterten Theil von l, d. h. in den Theil l^1 hinab gedrückt, und da sich hier der Querschnitt so wesentlich vergrössert, so tritt jetzt das umgekehrte Verhältniss von vorher ein; es sinkt nämlich der untere gedrückte Flüssigkeitsspiegel verhältnissmässig langsam, während der obere gehobene schneller steigt, resp. es erreicht die Flüssigkeit schon bei einer verhältnissmässig geringen Druckerhöhung das Zinkelement c, und der galvanische Strom ist hergestellt.

Hält man die oben beschriebenen drei Functionen des Apparates fest, so versteht man, dass man sie durch Herstellung von verschiedenem Druck ganz in der Hand hat. Der Tagesdruck wird als bekannte Grösse insofern der Construction zu Grunde gelegt, als man das Rohr m^2 so stellt, dass bei dem Tagesdrucke noch ein sicherer hydraulischer Schluss für die Gaszuführung besteht. Der Abenddruck, welcher ebenfalls als bekannt vorausgesetzt werden muss, plus einer weiteren geringen Extradruckhöhe von vielleicht 2 Millim., bezeichnet die andere Grenze für die Verhältnisse der Construction, indem das Zinkelement auf solche Höhe gestellt wird, dass bei diesem Drucke dasselbe in die Flüssigkeit eintaucht, und die Entzündung vor sich geht. Lässt man endlich den Extradruck fallen, so hört die Berührung der Zinkplatte mit der Flüssigkeit auf, der Gaszufluss bleibt geöffnet und die Flamme brennt ungestört fort. Wären Tages- und Abenddruck in einer Stadt constante Grössen, so dürfte der allgemeinen Einführung des Apparates kein Hinderniss in dem Wege stehen.

Ausser den im Vorstehenden beschriebenen Apparaten zur gleichzeitigen Entzündung vieler Gasflammen, liefert die Fabrik der Klinkerfues'schen Patentzünder von C. G. Müller und Comp. in Hannover noch zwei der Beachtung werthe Apparate, von welchen A. Weinhold[1] (in Chemnitz) folgende Beschreibung liefert:

Der Handzünder, in Figur 78 dargestellt, besteht aus einem dickwandigen Glase, dessen unterer, durch eine Einschnürung abgegrenzter Theil mit einer Lösung von doppelt-chromsaurem Kali und Schwefelsäure in Wasser gefüllt ist, während der obere Theil ein kleines galvanisches Element enthält. Einen Durchschnitt hiervon giebt Figur 79 in halber Grösse. Auf den Hals des Gefässes ist eine Messingfassung aufgekittet, auf welche ein messingener Deckel aufgeschraubt wird. Dieser Deckel presst einen Kautschukring fest auf den Rand der Glasmündung auf und verschliesst dieselbe dadurch. An den Deckel angelöthet ist ein Hohlcylinder von amalgamirtem Zink, der an einigen Stellen durchbohrt ist, um eine leichtere Circulation der Flüssigkeit zu ermöglichen. Innerhalb dieses Cylinders befindet sich ein kleiner, seiner Länge nach durchbohrter Kohlencylinder, der durch ein Metallstäbchen ge-

1) A. Weinhold, Deutsche I[illegible] 964; Polyt. Centralbl. 1872 p. 1201.

halten wird, welches unten mit Gewinde und einer kleinen Messingmutter versehen und oben in den auf der Aussenseite des Deckels befindlichen Draht-

Fig. 78 bis 80.



Fig. 81.



halter eingeschraubt ist. Vom Deckel sind das Stäbchen, die Kohle und der Drahthalter durch zwischengelegtes Hartgummi isolirt. Die Mutter ist mit aufgeschmolzenem Siegellack umhüllt und so vor dem Angegriffenwerden durch die saure Flüssigkeit geschützt. Der Drahthalter trägt ganz oben ein aufgeschraubtes, ungefähr konisches Knöpfchen und etwas weiter unten einen ringförmigen Ansatz, auf welchen sich eine kleine schraubenförmige Stahlfeder stützt, die eine Messinghülse, in welcher sie liegt, und gegen deren oberen Rand sie sich stemmt, nach oben gegen das Knöpfchen drückt. Ein zweiter, ganz gleicher Drahthalter ist direct in den Deckel eingeschraubt und also in leitender Verbindung mit dem Zinkcylinder. Zwischen die Knöpfe und Hülsen der Drahthalter wird ein kurzer, dünner Platindraht eingeklemmt, der so gebogen ist, wie Figur 80 von oben zeigt. Dreht man die Vorrichtung um etwas mehr als 90° aus ihrer aufrechten Lage, so dass der Deckel mit den Drahthaltern etwas nach unten kommt, so läuft

die Flüssigkeit aus dem weiten Theile des Glases in den engen Theil, bespült die Kohle und das Zink und setzt so das Element in Thätigkeit. Der nun durch den Platindraht gehende galvanische Strom erhitzt denselben so weit, dass er Leuchtgas bei der Berührung entzündet; man hat also nur nöthig, den Draht bei der angegebenen Lage des Apparates über einen geöffneten Gasbrenner zu bringen, um das Gas zu entzünden. Wenn der Apparat frisch gefüllt ist, wird der Draht durch den Strom allein lebhaft glühend; später geschieht dies nicht mehr, aber die Entzündung findet auch dann noch statt, weil ein nur einigermassen erwärmter Platindraht sich bei der Berührung mit Leuchtgas und Luft von selbst bis zum Glühen erhitzt. Nach geschehener Entzündung richtet man die Vorrichtung immer sofort wieder auf, um die galvanische Kette nicht unnöthig lange geschlossen zu erhalten, und Zink und Flüssigkeit nicht unnöthig abnutzen. Das Anzünden des Gases mit dieser Vorrichtung ist etwas kostspieliger als bei Anwendung von Streichhölzern (der Apparat kostet 2 Thlr., die Kosten der nach etwa 1000 maligem Gebrauch nöthig werdenden Neufüllung sind unerheblich); dafür aber ist man von den lästigen Zündholzresten befreit, die in jedem Falle unbequem und in Räumen, wo leicht brennbare Stoffe lagern, geradezu gefährlich sind. Eine Verbesserung des Apparates wäre es, wenn es gelänge, das nach längerem Gebrauch nöthig werdende Einsetzen eines neuen Zinkcylinders der Art zu erleichtern, dass der den Zünder Benutzende es bequem selbst vornehmen könnte.

Die in Figur 81 dargestellte Zündmaschine, für Cigarrenläden, Comptoirs, Schlafzimmer etc. bestimmt, verschafft durch einfachen Druck auf einen Knopf *A* eine brennende Gasflamme. Ein grosses Glasgefäss *P* enthält eine für lange Zeit ausreichende Menge der Chromsäureflüssigkeit, welche es bis zur Höhe *H* füllt, so dass eine Kohlenplatte *K* dauernd in der Flüssigkeit hängt, während eine dicke Zinkplatte *Z*, von der mit Kautschuk umhüllten Messingstange G getragen, wenige Millimeter über der Flüssigkeit schwebt. Ein Druck auf den Knopf *A* schiebt die Stange G so weit abwärts, dass das Zink etwas in die Flüssigkeit eintaucht, und öffnet gleichzeitig den Hahn, welcher das durch den Zuleitungsschlauch und das Rohr C eintretende Gas durch den Speckstein-Schlitzbrenner *B* ausströmen lässt. Die Oeffnung des Hahnes geschieht dadurch, dass die unter *A* liegende, rechtwinklig gebogene Messingplatte das Röllchen *R* niederdrückt, welches an einer mit dem Hahne verbundenen Kreisscheibe sitzt. In der unter *A* befindlichen cylindrischen Hülse steckt eine starke Feder, welche beim Loslassen des Knopfes das Zink wieder aus der Flüssigkeit hebt, während der Hahn offen bleibt, bis man ihn durch Zudrehen des Griffes *E* schliesst. Die Drahthalter *M* und *N*, einerseits mit dem Zink, andererseits mit der Kohle in leitender Verbindung, von einander aber unten isolirt und nur oben durch einen feinen, zu einer quer über dem Brenner weggehenden Spirale gewundenen Platindraht verbunden, unterscheiden sich von denen des Handzünders dadurch, dass die Hülsen mit den kleinen Federn nicht dicht unter den Knöpfen, sondern unten sitzen. Die Hülsen tragen Messingröhrchen, welche die Drahthalter umgeben und oben einen Rand zum Festdrücken des Platindrahtes haben; auf diese Weise ist

[redacted]

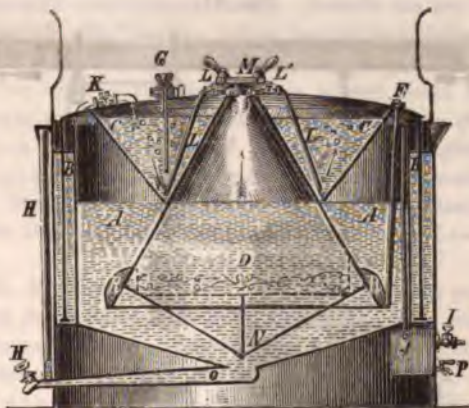
die Nähe grösserer schattenwerfender Theile an der Flamme und eine Erhitzung der Federn bei längerem Fortbrennen des Gases vermieden. Beim Niederdrücken des Knopfes *A* wird durch das Eintauchen des Zinks die galvanische Kette geschlossen, und durch den nun entstehenden galvanischen Strom der Platindraht bis zur Entzündung des ausströmenden Gases erhitzt; die Flamme brennt fort, bis man den Griff *E* in die wagerechte Lage dreht. Das Zink dieses Apparates ist dick und hält darum lange aus; auch ist es angeschraubt und also leicht zu ersetzen. Der Preis der Zündmaschine ist $5^1/_2$ Thlr.; gegen eine Preiserhöhung von $^1/_2$ Thlr. wird sie auch mit der durch den Knopf *A* mitbewegten, zum Abschneiden von Cigarrenspitzen dienenden Guillotine *F* geliefert.

Gasbeleuchtung.

Dunderdale[1]) construirte einen Apparat zur Erzeugung von gekohltem Wasserstoffgas (der in Brasilien in Anwendung ist). Brasilien besitzt fast in allen seinen grösseren Küstenstädten Gasbeleuchtung; die Kohlen dazu werden aus England bezogen. Diese Gasbeleuchtung ist indess für die Städte im Innern des Landes unmöglich, da man bei dem Mangel an Eisenbahnen die Kohlen auf Pferden oder Mauleseln transportiren müsste, was zu theuer wäre. Brasilien besitzt aber Provinzialstädte von 18,000 bis [redacted]

Schraubenkappe, durch welche die Eisenspäne eingebracht werden; *N* sind Rührer, um den Niederschlag am Boden aufzurühren, welcher dann durch *O* abfliesst; *R* sind die dazu gehörigen flachen Löffel. Das Rühren selbst wird bewerkstelligt, indem man die innere Glocke herum dreht. Die Versuche ergaben, dass auch bei diesem Verfahren die Darstellungskosten drei Mal so hoch waren, als bei Steinkohlengas, und die Folge war, dass nur zehn Maschinen für Leuchtthürme vom Marine-Ministerium angeschafft wurden. Das Problem, die Provinzialstädte Brasiliens mit Gas zu versehen, ist also noch nicht gelöst, und es sei vielleicht der Carboxygen-Beleuchtung vorbehalten, für diesen Zweck eine Bedeutung zu gewinnen (was wir vor der Hand bezweifeln! d. Red.).

Fig. 82.

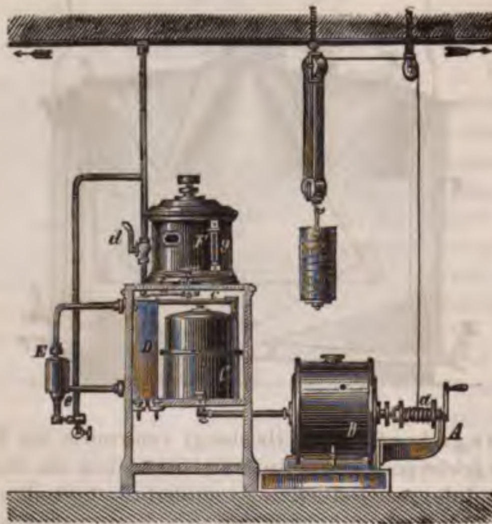


F. H. Langsdorff[1]) (in Hamburg) construirte ein **Petroleumgasapparat** (richtiger Luftgas-Apparat), in welchem das Gas ohne Brennstoff bereitet und die zur Gasbereitung erforderliche Luft ohne Zuhülfenahme eines anderen Motors als den eines seiner Schwere selbstüberlassenen Gewichtes, das, von Zeit zu Zeit (d. h. aller 3 Tage) einmal vermittelst einer Handwinde und Drahtseil aufgewunden, die Luftzuführungsvorrichtung in Bewegung setzt, liefert. In der Abbildung Figur 83 zeigt *A* die Winde mit Drahtseil, welch' letzteres über eine Leitrolle nach dem Flaschenzug führt, an dessen unterer Flasche das Gewicht hängt. Durch dasselbe wird also der Luftzuführungsapparat im Innern der Trommel *B* in Bewegung gesetzt. Nachdem die Luft den Luftreservoir-Regulator C passirt hat, tritt sie in den Carbonator *D*, um dort mit Kohlenwasserstoffdämpfen gesättigt zu werden und alsdann durch den Hahn *d* als fertiges Gas in die Gasleitung einzutreten. *F* ist das Gasolin-Reservoir, welches nach Bedarf automatisch das in jedem

1) F. H. Langsdorff, Leipziger Blätter für Gewerbe, Technik und Industrie 1872 Nr. 4 und 5 p. 62.

Augenblick zu verdampfende Gasolin an den Carbonator abgiebt und demselben durch die Regulirvorrichtung *f* zuführt. Die Warmwasservorrichtung *E* hat den Zweck, die durch die Verdunstung absorbirte Wärme dem Carbonator stets wieder neu zu ersetzen. Dabei erfolgt die Erwärmung des Wassers durch eine der eignen Gasleitung entnommene Kochbrennerflamme. Zeitraubende Vorarbeiten vor jedesmaliger Inbetriebsetzung des Apparates oder eine permanente Beaufsichtigung des einmal in Betrieb gesetzten Apparates fallen bei diesem Apparat gänzlich weg, so dass dadurch Zeit und Betriebskosten für Wärter etc. gänzlich gespart werden. Die geringe Arbeit zur Bedienung des Apparates beschränkt sich im Wesentlichen auf Folgendes: Stellen des Zeigers *f* je nach der Anzahl Flammen, die man anzuzünden beabsichtigt; Aufwinden des Gewichtes und Oeffnen des Haupthahnes *d*. Das

Fig. 83.



Nachfüllen des Gasolins in das Reservoir *F* geschieht nur aller 8 Tage einmal. Das Princip, auf welchem diese Fabrikation von Leuchtgas beruht, besteht in der Verdunstung von leichtem Petroleum, im Handel Petroleumäther und Gasolin genannt, durch hinzugeführte atmosphärische Luft, so dass durch die mechanische Mischung der letzteren mit dem verdampften Petroleum ein kohlenwasserstoffreiches Luftgemisch erzeugt wird. Betreffs der ausserordentlichen Leuchtkraft dieses Gases kann hier nur wiederholt werden, dass dieses Gas ein äusserst helles und dabei dem Auge wohlthuendes ruhiges Licht giebt, und dass besonders bei Anwendung von geeigneten Argandbrennern ein *brillantes*, von bestem Steinkohlengas nicht übertroffenes Licht erzielt wird. *Mit letzterem*, dem Steinkohlengas, hat es sich auch bereits bezüglich seiner *Billigkeit* concurrenzfähig erwiesen. Unter den Befürchtungen, welchen die

Einführung einer Neuerung, besonders auf dem Gebiete des Gasfaches, zu begegnen pflegt, wollen wir die noch herausgreifen, welche Bezug hat auf die vermeintliche Gefährlichkeit solcher und resp. der vorliegenden Construction. Der Apparat ist derart, dass eine Gefahr mit seinem Betrieb in nicht grösserem Maass verbunden ist, als mit der Handhabung einer gewöhnlichen Petroleumlampe. Der Vorrath von Gasolin, soweit er für den Betrieb in dem Reservoir des Apparates sich vorfindet, ist in einem starkem Blechgefässe luftdicht eingeschlossen, kann also keinen Anlass zu Gefahr geben. Fertiges Gas in grösserer Quantität ist in dem Apparat selbst, da kein Gasometer da ist, nie vorhanden; da das Gas erst beim Verlassen des Apparates als solches fertig ist, so befinden sich auch während des Betriebes stets nur die resp. Rohrleitungen — also wie bei gewöhnlichen Gasleitungen — mit Gas gefüllt. Alle Befürchtungen dürften sich daher nur auf die Unkenntniss mit der vorliegenden Construction zurückführen lassen. Betreffs des zur Gasfabrikation verwendeten Materials, des Gasolins, liefern bereits verschiedene Journale erschöpfende Berichte, welche zeigen, dass der Bezug dieses Materials unermessliche Quellen aufweist und also auch in so weit diesen Petroleum-Gas-Apparaten eine sehr grosse Zukunft nicht abzusprechen sein dürfte.

D. Hamock und C. Pearse[1]) liessen sich (in England) ein Patent auf die Erzeugung von Leuchtgas ertheilen. Atmosphärische Luft wird durch mit flüssigen Kohlenwasserstoffen gefüllte Gefässe gedrängt, wodurch sie mit den Dämpfen derselben gesättigt und so als Leuchtgas benutzt werden kann [2])

Auch W. D. Ruck[3]) liess sich Luftgas (in England) patentiren. Erwärmte Luft wird durch flüssige Kohlenwasserstoffe, denen etwa 10% kaustisches Alkali zugesetzt wird, geleitet. Das Produkt ist ein hellleuchtendes von schädlichen Stoffen freies Gas.

W. E. Newton[4]) liess sich (in England) für H. Wurtz (in New-York) folgende Methode des Reinigens von Leuchtgas patentiren. Das aus den Retorten kommende Gas strömt durch vertikale Röhren, die von aussen durch strömendes Wasser gekühlt werden. Die dichtern Bestandtheile des Gases fliessen hierdurch in die Retorten zurück, wo sie durch das erneuerte Erhitzen besser zerlegt werden. G. Eveleigh[5]) liess sich ein Verfahren des Reinigens von Gas (für England) patentiren. Es bezieht sich dies auf die Entfernung des Ammoniaks aus dem Leuchtgase, und dies wird bewerkstelligt durch das Hindurchleiten des Gases über Eisen-Kupfer- oder Zinkvitriolkrystalle, nachdem es vorher, wie üblich, über Eisenoxyd oder Kalk geleitet wurde. A. M. Clark[6]) (für Moussard in Paris)

---

1) D. Hamock u. C. Pearse, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 301.

2) Vergl. über Luftgas Jahresbericht 1856 p. 321; 1863 p. 727; 1864 p. 700; 1867 p. 702, 703; 1868 p. 763, 765.

3) W. D. Ruck, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 733.

4) W. E. Newton, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 737.

5) *G. Eveleigh*, Berichte der deutschen chem. [illegible] 1872 p. 734.

6) *A. W. Clark*, Berichte der [illegible] 1872 p. 736.

liess sich folgende Methode des Reinigens von Leuchtgas patentiren. Das aus den Retorten kommende Gas durchströmt mit absorbirenden Substanzen gefüllte Röhren, welche von aussen durch fliessendes Wasser gekühlt werden. Die dichteren Bestandtheile des Gases fallen hierdurch zu Boden, von wo dieselben in erhitzte Kammern geführt werden, in denen sie sich dann weiter zersetzen. W. R. Lake[1]) (in London) liess sich für E. H. Potter (in New-York) folgendes Verfahren der Leuchtgasfabrikation patentiren. Die unmittelbar aus dem, in horizontalen Retorten erhitzten, Rohmateriale kommenden Gase werden durch vertikale, mit weissglühenden Ziegelstücken gefüllte, Retorten geleitet, ehe sie den verschiedenen Reinigungsprocessen etc. unterworfen werden.

Walker[2]) liess sich einen verbessernden Reinigungsapparat für Gas (in England) patentiren. Er beschreibt eine Disposition des Apparates, welche eine sehr feine Vertheilung des Wassers, das die Coksgarchrinnt, herbeiführt welche den Widerstand, den der Apparat dem Durchdunge des Gases entgegensetzt, vermindert und das Verstopfen desselben hindert. —

A. H. Still und D. Lane[3]) (in Cork) empfehlen folgendes (in England) patentirtes Verfahren der Darstellung von Leuchtgas. Der in gewöhnlicher Weise zu destillirenden Kohle wird ein Gemenge von Theer und einigen vegetabilischen Stoffen zugesetzt.

W. Mann[4]) (in London) reinigt Leuchtgas in folgender Weise: Zweck des Verfahrens ist, den im Leuchtgas in anderer Gestalt als Schwefel-

[redacted]

wandelt, welcher letztere mit Leichtigkeit entfernt werden kann (nothwendigerweise muss durch das Glühen auch die Leuchtkraft des Gases abnehmen! d. Red.). Dasselbe Verfahren schlägt auch F. J. Evans[1]) vor.

H. Y. D. Scott[2]) benutzt den Gaskalk in folgender Weise: Der Kalk wird gebrannt, wodurch Kohlensäure ausgetrieben und die Schwefelverbindungen oxydirt werden. Das resultirende Material besteht hauptsächlich aus Aetzkalk und schwefelsaurem Kalk, welche man vermöge ihrer verschiedenen spec. Gewichte leicht von einander trennen kann.

Acetylenkupfer in Gasröhren. Beim Durchfeilen einiger kupferner Gasleitungsröhren von 10 M. lichtem Durchmesser ereigneten sich auf dem Bahnhofe in Lüttich kurz hintereinander zwei Explosionen, deren erste von den Arbeitern unbeachtet blieb, weil sie keine auffälligen nachtheiligen Wirkungen hervorbrachte, während bei der zweiten ein Arbeiter im Gesicht verbrannt wurde. Die Untersuchung einiger benachbarter Rohre ergab, dass sich in denselben ein reichlicher schwärzlicher Ueberzug befand, der, wie Chandelon[3]) nachwies, aus Acetylenkupfer bestand. (Schon früher ist von anderer Seite, z. B. von Crova[4]) nachgewiesen worden, dass die Bildung von Acetylenkupfer in kupfernen Gasleitungsröhren zu gefährlichen Explosionen Veranlassung geben kann; zu erwähnen sind hierbei auch die Untersuchungen von R. Böttger[5]). Chandelon empfiehlt daher die Anwendung von Kupferröhren für Gasleitungen zu verbieten.

Das Gaswasser, das wässerige Destillationsprodukt der Steinkohlen, welches bei der Bereitung des Leuchtgases ausser dem Theer als Nebenprodukt gewonnen wird, ist eine nach Theer riechende Flüssigkeit, welche aus der Reihe der aromatischen Substanzen wohl hauptsächlich Benzol und Phenol gelöst enthält. Seine technische Verwendbarkeit beruht auf dem Gehalt an Ammoniakverbindungen und zwar kommen darin vor, neben kohlensaurem Ammoniak, Schwefelammonium, unterschwefligsaures Ammoniak, ferner Cyanverbindungen von Ammoniak, namentlich das Rhodanammonium, etwas schwefelsaures Ammoniak und wechselnde Mengen von Salmiak. Gelegentlich der Untersuchung einiger Gaswässer beobachtete G. Th. Gerlach[6]) (in Kalk bei Cöln), dass zuweilen der Titer der Gaswässer ausserordentlich niedriger war als der Titer des Destillats dieser Gaswässer, wenn die Wässer vorher mit über überschüssiger Natronlauge oder mit Kalk versetzt worden waren. Es waren also in diesen Fällen neben den flüchtigen Ammoniakprodukten auch reichlich solche Ammoniaksalze im Gaswasser vorhanden, welche erst durch fixe Alkalien zerlegbar sind. Die Untersuchung hat ergeben, dass neben wenig

1) F. J. Evans, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 229; Journ. f. Gasbeleuchtung 1872 p. 411; Deutsche Industrieztg. 1872 p. 329; Polyt. Centralbl. 1872 p. 541.

2) H. Y. D. Scott, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 488.

3) Chandelon, Deutsche Industriezeitg. 1872 p. 56; Chem. Centralblatt 1872 p. 184.

4) *Jahresbericht* 1862 p. 708.

5) *Jahresbericht* 1859 p. 67[illegible]

6) *G. Th.* Gerlach, Din[illegible] Centr. 1872 p. 1417.

[redacted]

unterschwefligsaurem Ammoniak immer geringe Mengen schwefelsaures Ammoniak im Gaswasser enthalten sind, namentlich aber auch Salmiak, und manche Gaswässer, z. B. die aus Zwickauer Kohlen erhaltenen, enthalten sogar als Hauptbestandtheil gerade Salmiak, während sich in denen aus Ruhr- oder Saar-Kohlen oder auch aus englischen Newcastle-Kohlen nur wenig Salmiak vorfindet und vielmehr das kohlensaure Ammoniak in den Vordergrund tritt. Bei der Untersuchung der Gaswässer aus verschiedenen Gasanstalten, über welche er ausführlich berichtet, erhielt der Verf. folgende Hauptresultate [1]:

In Chemnitz, wo man nur Zwickauer Kohle als Gaskohle benutzt, ist das Gaswasser das reine Destillationsprodukt der Steinkohlen, insofern die Waschwässer nicht mit in das Theerbassin laufen und einen besondern getrennten Abfluss haben. Das Wasser hat eine Stärke von 1,6° Bé. In 100 Kubikcentm. desselben waren enthalten

0,1036	Grm.	unterschwefligsaures Natron
0,0340	,,	Schwefelammonium
0,1050	,,	doppeltkohlensaures Ammoniak
0,4560	,,	kohlensaures Ammoniak
0,0462	,,	schwefelsaures Ammoniak
3,0495	,,	Salmiak
Sa. 3,7943.		

Ein anderes Gaswasser aus einer sächsischen Gasanstalt, in welcher Zwickauer und schlesische Kohlen gemeinschaftlich verarbeitet werden, zeigte

[redacted]

0,245	Grm.	doppeltkohlensaures Ammoniak
0,3120	"	kohlensaures Ammoniak
0,1320	"	schwefelsaures Ammoniak
0,3745	"	Salmiak

Auch das Gaswasser von Neuwied, welches durch häufiges Aufpumpen nach den Scrubbern bis auf $5^1/_2{}^0$ Bé. gebracht worden war, enthielt als Hauptbestandtheil kohlensaures Ammoniak.

Das Gaswasser von Trier, wo man Saarkohlen verarbeitet, wurde ganz ähnlich zusammengesetzt gefunden wie das Bonner.

Selbst bei Anwendung derselben Kohlen stellen sich bei der verschiedenen Verarbeitung in verschiedenen Gasanstalten Unterschiede in den Destillationsprodukten ein. Sehr bemerkenswerth ist übrigens die stete Gegenwart grösserer oder geringerer Mengen Salmiak im Gaswasser; offenbar rührt dieser von einem Kochsalzgehalt der Steinkohlen her. Es ist bekannt, dass alle Chloride der Metalle, einschliesslich der Erd- und Alkalimetalle, leicht in der Glühhitze bei Gegenwart von überhitztem Wasserdampf Salzsäure abgeben. Das Natron des Kochsalzes wird sich bei Gegenwart der niemals fehlenden Kieselsäure wahrscheinlich verglasen. Der Gehalt der Steinkohlen an Chlorverbindungen war bis jetzt den Analytikern entgangen, weil bei der Einäscherung der Kohlen das Chlor in Form von Salmiak sich verflüchtigte. Da in dem Chemnitzer Gaswasser 3 % Chlorammonium, entsprechend auch ungefähr 3 % Chlornatrium, gefunden wurde und die Zwickauer Kohle nach O. L. Erdmann's Versuchen etwa 10 % Wasser bei der trockenen Destillation giebt, so beträgt der Kochsalzgehalt der Zwickauer Kohle ungefähr 0,3 %. Nach Analysen von Kremers beträgt der Aschengehalt der Zwickauer Kohle aber etwa 2 %, woraus sich ergiebt, dass in der Asche ungefähr 15 % Kochsalz vorhanden sein würden, wenn nicht bei der Einäscherung der Kohlen sich Salmiak verflüchtigte.

Einem Berichte von E. Mack[1]) (in Wien) über Tessié's neue Beleuchtungsmethode[2]) entnehmen wir das Nachstehende. Die frühere Bereitungsweise des kohlenstoffreichen Gases, darin bestehend, dass man Wasserstoff- oder Leuchtgas über eine kohlenwasserstoffreiche Flüssigkeit streichen liess, hatte besonders den Nachtheil, dass man abhängig war von einer Flüssigkeit die man sich nicht immer selbst erzeugen, und deren Preis daher hinauf geschraubt werden kann. Man suchte daher kohlenwasserstoffreiches Gas direct aus fossiler Kohle zu erzeugen. Die Anlage, welche jetzt zu diesem Zwecke auf der Westbahn thätig ist, erzeugt nun wirklich solches Gas, das eine Leuchtkraft von ungefähr 25 bis 27 Kerzenflammen bei einem Verbrauch von 5 Kubikfuss pro Stunde hat, und dieses Gas wird blos aus österreichischer Kohle gewonnen. Auch die Sauerstofferzeugung findet schon seit längerer Zeit fortwährend statt, und zwar in einer Quantität, wie man sie in

1) E. Mack, Verhandl. des niederösterreich. Gewerbevereins 1872 Nr. 22 p. 235; Dingl. Journ. CCVI p. 77; Journ. für Gasbeleuchtung 1872 p. 505; *Polyt. Centralbl. 1872 p. 1157.*

2) Jahresbericht 1870 p. 728; 1871 p. 264.

Oesterreich wenigstens bisher noch nirgends fabrikmässig dargestellt hat. Das Etablissement ist im Stande, innerhalb 24 Stunden 30000 Kubikfuss Sauerstoffgas zu erzeugen. Eine von dem Ingenieur B. Andreae[1]) eingeführte Verbesserung besteht darin, dass, während vorher bei der Erzeugung des Sauerstoffgases der Wechsel der verschiedenen Hähne behufs des Eintrittes überhitzten Wasserdampfes und überhitzter atmosphärischer Luft durch Menschenhand bewerkstelligt werden musste, derselbe jetzt einfach und vollständig regelmässig durch die Maschine hervorgebracht wird. Es ist der Einwand gemacht worden, dass bei der grösseren Dichte des Sauerstoffgases ein sehr bedeutender Druck nothwendig sein werde, und das hieraus grosse Schwierigkeiten entstehen müssten. Man beleuchtete aber seit ungefähr zehn Tagen täglich und lässt das Gas durch eine Röhrenstrecke von circa $^1/_4$ Meile Länge hindurch gehen und hat kein Hinderniss hinsichtlich des Druckes gefunden. Es ist ferner behauptet worden, es sei für das Leuchtgas und für das Sauerstoffgas ein eigner Druckregulator bei jeder einzelnen Flamme nöthig. Dies ist auch nicht nothwendig, da die Differenzen nicht so bedeutend sind, dass sie der gleichförmigen Helligkeit des Lichtes schaden. Man sagte weiter, es sei eine doppelte Röhrenleitung vollständig unausführbar. Aber nach den bereits gemachten Versuchen kann, um die gleiche Lichtstärke wie mit dem gewöhnlichen Leuchtgas hervorzubringen, jede Gesellschaft trotz der doppelten Röhrenleitung dieses Gas anwenden, und sie wird doch noch vortheilhafter arbeiten, als viele Gasfabriken. Man hat ferner eingewendet, die Behandlung sei nicht so einfach, wie bei den gewöhnlichen [redacted]

sich 23 Oefen und der nöthige Gasometer. Die Röhrenleitung befindet sich längs der Lastenstrasse der Westbahn bis gegen den Bahnhof, wo die grosse Personenhalle mit Flammen versehen ist, ebenso der Park und der Fiakerplatz. Nur das Vestibul trägt die alten Flammen. An bestimmten Tagen der Woche wird die eine Seite der grossen Personenhalle mit dem Oxygenlicht, die andere mit dem reichen Gaslicht beleuchtet werden. Die Intensität des ersteren ist so gross, dass z. B. nur die halbe Zahl Flammen zu brennen braucht, und doch die Beleuchtung viel schärfer ist, so dass man auf grosse Entfernungen im Stande ist, kleine Schrift zu lesen. — Felix Le Blanc[1]) (Verificateur du gaz de la ville de Paris), spricht sich in einem ausführlichen Berichte über die Tessié'sche Gasbeleuchtung (éclairage oxyhydrique, lumière oxyhydrique im ganzen ungünstig über dieselbe aus[2]).

Ueber das Reinigen des Glycerins als Füllmaterial der Gasuhren bringt Hasse[3]) (in Dresden) Notizen.

Jeannel[4]) construirte einen thermostatischen Gasregulator, mit dessen Hülfe die Temperaturen über dem Siedepunkte des Quecksilbers eben so gut regulirt werden können, als die niederen Temperaturen. Judkin's (in England) patentirter Gasregulator[5]) hat zum Zweck, den Gasdruck in den Hauptröhren so zu reguliren, dass der Druck in den Brennern gleichmässig ist und somit gasersparend wirkt.

Ein Gasregulator, den Rieth[6]) construirte, beruht auf Benutzung der durch die Wärme bewirkten Bewegung eines aus ungleichen Metallen combinirten Metallstreifens. Letzterer kann durch eine Schraube der Ausströmungsöffnung des Gases genähert oder weiter entfernt werden. Das bewegliche Ende trägt einen stumpfen Conus, der die Gaszuströmungs- oder Gasausströmungsöffnung bei einer bestimmten Temperatur je nach der Stellung der Schraube schliesst. Auf die Frage, ob Rücksicht genommen sei auf den wechselnden Gasdruck, und in welcher Weise etwaige Strömungen

---

1) Felix Le Blanc, Bulletin du Musée de l'Industrie; Bruxelles 1872 p. 204—213; Monit scientif. 1872 Nr. 372 p. 1016 (ein Auszug: Journ. für Gasbeleuchtung 1872 p. 575).

2) Herr Moigno vertheidigt in seinem Journal „Les Mondes" Tessié's Licht, nimmt leider aber zu einer eigenthümlichen Art von Reclame seine Zuflucht. So behauptet er, dass die Stadt Sant Jajo in Chile nach dem neuen Verfahren beleuchtet werde, während den Bewohnern der genannten Stadt von der neuen Beleuchtungsmethode noch nicht das Geringste bekannt ist! — Es ist bekannt, wie Tessié den Sauerstoff aus der Luft extrahirt und zugleich den Stickstoff verwerthet; er lässt nämlich den Sauerstoff durch ein Gemenge von Manganoxyd und Aetznatron absorbiren, während der übrig bleibende Stickstoff von Titan aufgenommen und durch eine einfache Operation als Ammoniak abgegeben wird. Sapienti sat! (Vergl. Monit. scientif. 1872 Nr. 363 p. 274).

3) Hasse im Jahresbericht p. 371 (ferner Deutsche Industriezeitung 1872 p. 202; Dingl. Journ. CCV p. 273).

4) Jeannel, Annal. de Chimie et de Phys. (4) XXV p. 386; Dingl. Journ. CCIV p. 460.

5) Judkin, Mech. Magazin 1872, Mai, p. 411; Dingl. Journ. CCV p. 30.

6) Rieth, Deutsche Industriezeit. 1872 p.

durch denselben beseitigt werden, erklärt **Rieth**, dass Wechsel im Drucke des Gases nur auf die Schnelligkeit, mit welcher es die gewünschte Temperatur erreicht, Einfluss habe und nur bei sehr starkem Drucke eine geringe Erhöhung dieser Temperatur stattfinde.

Die Gasbrenner von Smith Brothers[1]) (in Norwich), welche im Jahrgang 1868[2]) keine günstige Beurtheilung fanden, werden vom Fabrikdirector K. **Morgenstern** in Bernstadt trotz ihres hohen Preises von $^1/_2$ Thlr. pro Stück lebhaft empfohlen; nach **Morgenstern** gewähren sie eine bedeutende Gasersparniss und liefern eine schönleuchtende weisse Flamme. Wir erinnern daran, dass die Einrichtung dieser Brenner folgende ist: Auf einer Messinghülse, die mit dem üblichen Brennergewinde versehen ist, ist der Specksteintheil aufgesetzt, der nicht, wie bei gewöhnlichen Brennern, mit einem, sondern mit zwei parallelen Schnitten versehen ist, durch welche nach Oeffnung des Hahnes Gas ausströmt; es brennen sonach zwei Flammen, die sich aber in geringer Höhe über dem Brenner zu einer vereinigen. Von dem flammenfreien Theil zwischen beiden Schnitten wird nun beim Ausströmen des Gases Luft angesaugt und der Flamme mit grösster Geschwindigkeit zugeführt. Durch diese vierseitige Berührung der Flamme mit der Luft ist eine thunlichst vollständige Verbrennung und Ausnützung des Gases ermöglicht. — Eine andere Eigenthümlichkeit dieses Brenners, die aber dem Princip nach durchaus nicht neu ist, ist die theilweise Ausfüllung des Brenners mit kleinen Spiralfedern von Messingdraht, welche die Ausströmungsgeschwindigkeit des Gases vermindern sollen.

[redacted]

getheilt. Die inneren Flächen der zwei Abtheilungen sind platinirt. Im ungetheilten Theile der Röhre ist ein mit platinirter Kohle gefülltes Netz aus Platindraht eingefügt. Das oberste Ende der Ausflussröhre ist aus magnetischem Stahl gefertigt, um den Sauerstoff der Atmosphäre (?) anzuziehen. Während des Brennens von Gas werden die zwei Abtheilungen mit positiver und negativer Electricität bezüglich geladen.

Im Deutschen polytechnischen Verein in Böhmen wurden Versuche mit einem Gasbrenner von F. O. L. Heinrich[1]) vorgenommen, der sich vor ähnlichen sogenannten Sparbrennern dadurch unterscheidet, dass in den Brenner unterhalb der aus Speckstein bestehenden eigentlichen Brennspitze ein Gasröhrchen eingesetzt ist, durch welches sieben kleine vertikale Canäle durchgehen. Dieses Röhrchen — an sich ein interessantes Erzeugniss der Glasbläserkunst — lässt nur die zu einer gehörigen Flamme erforderliche Gasmenge durch; vor Metalleinsätzen soll es den Vorzug haben, dass es durch die Verunreinigungen des Gases nicht angegriffen oder verengt wird. Bei der Probe wurde — wie gewöhnlich bei solchen Proben mit Sparbrennern — eine Gasersparniss von 20 Proc. ohne „merkliche" Differenz der Flammenintensität (von Anwendung eines Photometers ist nichts erwähnt) beobachtet.

K. Zulkowsky[2]) (in Brünn) theilt das Ergebniss seiner Versuche über den Einfluss der Kautschukröhren auf die Lichtstärke des Leuchtgases mit. Er hat nämlich dargethan,[3]) dass Kautschukschläuche bei Lichtstärkemessungen für die Zuleitung des Gases unbrauchbar sind. Die Lichtstärke der Leuchtgasflamme nimmt je nach der Länge des Schlauches mehr oder weniger ab. Der Verf. hat schon damals die Vermuthung ausgesprochen, dass diese unerwartete Erscheinung im Zusammenhange mit der bekannten Thatsache stehen dürfte, dass Kautschuk dem Leuchtgase einige seiner Bestandtheile zu entziehen vermag. So erwähnt Fr. Knapp[4]), dass Kautschukringe, welche man versuchsweise zum Dichten der Leitungsröhren angewendet hatte, bedeutend an Gewicht zugenommen hätten und je nach der Reinheit des Gases mehr oder weniger aufgequellt erschienen wären. Es konnte die Ursache der Lichtverminderung aber auch mit bekannten Diffusionserscheinungen im Zusammenhange stehen. Um hierüber Gewissheit zu erlangen, hat der Verf. mehrere Versuche unternommen, welche die früher von ihm angegebene Ansicht zweifellos bestätigten. Es wurden zu diesem Behufe drei neue mineralisirte Kautschukschläuche, deren Gesammtlänge 4,26 Meter betrug, in drei mit einander communicirende Glasröhren eingeschlossen, und diese durch Glas- und Bleiröhren mit der Gasleitung für die Gasuhr des Photometers in Verbindung gesetzt. Der Apparat für diese Versuche war so eingerichtet, dass die Gasuhr eines und desselben Photometers sich ein Mal mit dem über Kautschuk geleiteten, das

1) F. O. L. Heinrich, Deutsche Industriezeit. 1872 p. 88.

2) K. Zulkowsky, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 759; Dingl. Journ. CCVI p. 313; Polyt. Centralbl. 1872 p. 1414.

3) Zeitschrift des mährischen Gewerbevereins 1871 p. 186.

4) *Fr. Knapp*, *Lehrbuch der che*[illegible] *Braunschweig 1865 Bd. I p. 596.*

andere Mal mit dem normalen Leuchtgase speisen liess. Dieser Wechsel konnte momentan durch wechselseitiges Oeffnen und Schliessen zweier Hähne bewirkt werden. Durch diese Einrichtung waren diejenigen Versuchsfehler, welche sich bei Benutzung zweier Photometer und zweier Normalflammen eingestellt hätten, ganz eliminirt. Als Normalkerze wählte der Verf. eine sechser Paraffinkerze bester Qualität, und der Consum der zu vergleichenden Gasflammen wurde auf 5 Kubikfuss englisch in einer Stunde regulirt. Das Photometer war ein Bunsen'sches mit der von Wright angegebenen Modification.

Aus der nachfolgenden tabellarischen Zusammenstellung einer Reihe von Versuchen, welche der Verf. an verschiedenen Tagen ausgeführt hat, ergeben sich die Resultate, welche er mit dem direct und mit dem über Kautschuk zugeleiteten Leuchtgase erhielt:

	Lichtstärke des Leuchtgases [1])				
	Direct zugeleitet	Ueber Kautschuk geleitet	Direct zugeleitet	Ueber Kautschuk geleitet	Direct zugeleitet
1. Versuchsreihe	13,2	10,7	12,9	—	—
2. „	12,2	9,2	12,1	—	—
3. „	—	7,8	11,2	7,5	11,3

[redacted]

einer durch Diffusion erfolgten Einmischung atmosphärischer Luft zu suchen ist. Sie ist lediglich bedingt durch die zum Theil erfolgte Absorption einiger oder vielleicht auch aller lichtgebenden Bestandtheile des Gases. Wie gross das Absorptionsvermögen des Kautschuks ist, ergiebt sich aus folgenden Versuchen. Es wurden mehrere Stücke schwarzer Kautschukröhrchen unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet und nachher in ein Chlorcalciumrohr eingeschlossen. Ueber diese wurde sodann völlig trockenes Leuchtgas geleitet und die Gewichtszunahme derselben von Zeit zu Zeit bestimmt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind aus folgender Tabelle zu ersehen:

Das Gewicht der Kautschukröhrchen betrug		Gewichts-zunahme
	Gramme	Gramme
Ursprünglich	11,889	—
Nach sechsstündigem Durchleiten	12,001	0,152
Nach weiteren 6 Stunden	12,125	0,124
dito	12,253	0,128
dito	12,369	0,116
dito	12,505	0,136
Nach weiteren 11 Stunden	12,691	0,186
" " 6 "	12,745	0,054
" " 6 "	12,816	0,071
" " 9 "	12,873	0,057
	Summa	1,024

Die Absorptionsfähigkeit des Kautschuks war ohne Zweifel noch nicht erschöpft; indessen wurden weitere Versuche in dieser Richtung eingestellt. Im Ganzen betrug also die Gewichtszunahme 1,024 Grm., d. h. 8,64 Proc.

Das Aussehen der Kautschukröhrchen war nicht im mindesten geändert; dagegen besassen dieselben den eigenthümlichen Geruch des Leuchtgases im hohen Grade. Dem Absorptionsvermögen des Kautschuks wirkt die Verminderung des Druckes der Gasatmosphäre, in welcher dasselbe sich befindet, und die Diffusion entgegen.

Der Verf. liess die erwähnten Kautschukröhrchen, nachdem sie Tage lang dem Gasstrome ausgesetzt geblieben waren, unter der Luftpumpe über Schwefelsäure stehen. Das Quecksilber der Barometerprobe stieg trotz des hermetischen Verschlusses langsam, aber stetig. Die Schwefelsäure wurde hierbei tintenschwarz, und ein Häutchen schied sich an der Oberfläche ab. Die aufgenommenen Leuchtgasbestandtheile werden demnach im luftverdünnten Raume allmälig abgegeben, und die schwarze Färbung der Schwefelsäure rührt selbstverständlich von Zersetzungsprodukten dieser Stoffe her.

Die Abgabe derselben lässt sich nicht minder genau mit der Wage verfolgen; denn das ursprüngliche Gewicht der Röhrchen von 12,873 Grm. verminderte sich

nach sieben Tagen bis zu . . . . 12,5092 Grm.
nach weiteren sieben T[illegible]
" " "

[redacted]

Eine vollständige Entziehung der Gasbestandtheile in angedeuteter Weise wurde nicht weiter versucht. So wie der luftverdünnte Raum wirkt gewiss auch die Diffusion, und es unterliegt keinem Zweifel, dass Kautschukschläuche die aufgenommenen Gasbestandtheile beim Liegen an der Luft fort und fort abgeben. Es erklärt sich daraus sehr leicht, warum auch durch alte, lange im Gebrauch gewesene Schläuche eine eben so grosse Lichtverminderung der Leuchtgasflamme eintritt, wie der Verf. dies sehr häufig erproben konnte. Von einem Sättigungszustand der Schläuche kann in Folge der beständigen Exhalation der aufgenommenen Stoffe keine Rede sein, daher mit deren Gebrauch bei photometrischen Versuchen immer eine Fehlerquelle verbunden ist. Um die Volumenabnahme, welche das Leuchtgas hierbei erfährt, kennen zu lernen, füllte der Verf. das Messrohr eines Schrötter'schen Apparates (wie solcher zur Bestimmung der Kohlensäure des Leuchtgases gebraucht wird) mit Leuchtgas und führte in dasselbe ein 0,11 Meter langes Kautschukröhrchen, welches über einen hakenförmig gebogenen Glasstab geschnürt wurde, ein. Das Gasvolumen von 18,4 Kubikcentimeter sank bei achtzehnstündiger Einwirkung blos auf 18,19 Kubikcentimeter und die Volumenabnahme betrug somit nur 1,1 Volumproc. Diese auffallend geringe Menge, welche das Kautschuk unter diesen Verhältnissen absorbirt hatte, steht in zu grellem Contrast mit der bedeutenden Gewichtszunahme, welche vorhin gefunden war. Dieser scheinbare Widerspruch lässt sich jedoch leicht durch den bekannten Satz erklären, nach welchem bei Gasgemengen eine Gasart niemals unter dem Totaldruck, sondern unter einem

[redacted]

richtige Resultate erhalten will; 2) dass die Ursache der Lichtabnahme in der durch das Kautschuk bewirkten Absorption der schweren Kohlenwasserstoffe zu suchen ist; 3) dass bei der Analyse des Leuchtgases oder anderer ähnlicher Gase auf das Verhalten des Kautschuks Rücksicht genommen werden muss.

Die Untersuchungen über die Einwirkung des Leuchtgases auf das Gedeihen der Bäume [1]), welche auf Veranlassung der Stadtbehörden in Berlin im botanischen Garten und in der städtischen Baumschule seit zwei Jahren betrieben wurden, sind nunmehr abgeschlossen. [2]) Das Resultat derselben lässt sich in dem Satze zusammenfassen, dass selbst die geringe Menge Leuchtgas von 0,772 Kubikmeter täglich auf 17,8 Kubikmeter Boden vertheilt, die mit dem Gas in Berührung kommenden Wurzelspitzen der Bäume jeder Art in kurzer Zeit tödtet und dass dieses um so früher geschieht, je fester die Bodenoberfläche ist. Einzelne Baumarten (wie Götterbaum, Gleditschie, Rüster und Kugelakazie) geben eine solche Vergiftung früher, andere (wie Ahorn und Linde) später äusserlich zu erkennen. Ferner ist durch die Untersuchungen ausser Zweifel gestellt, dass das Leuchtgas auf die Wurzeln der Bäume im Winter weniger zerstörend wirkt, als während der Wachsthumsperiode derselben, und dass selbst ein höchst geringes, aber anhaltend auf die Wurzelspitzen wirkendes Quantum Leuchtgas die Erkrankung und endlich den Tod der Bäume sicher herbeiführt. Erholen können dergleichen erkrankte Bäume sich nur dann, wenn die Einwirkung des Leuchtgases nur gering und von kurzer Dauer ist und jedenfalls nur die Zeit einer Fibrillen- (Faser-)bildung, nicht aber eine ganze jährliche Wachsthumsperiode umfasst. Nach den Erfahrungen der Gasanstaltsbeamten machen sich aber undichte Stellen in den Leitungsröhren mit einer Ausströmung von etwa 0,20 Kubikmeter Gas täglich weder durch den Geruch noch sonst wie an der Bodenoberfläche bemerklich, und da ohne Zweifel eine Menge solcher unbedeutender, undichter Stellen vorhanden sind, so sind die Baumanpflanzungen nicht nur in unmittelbarer Nähe der Gasleitungen, sondern auch in weiterer Entfernung in steter Gefahr, da erfahrungsmässig das entwichene Gas in den unteren lockeren Schichten oft bis 10 Meter weit vordringt, bevor es sich durch die Oberfläche verflüchtigt. Durch die angestellten Untersuchungen ist daher constatirt worden, dass Baumpflanzungen auf Strassen mit Gasbeleuchtung, selbst in verhältnissmässig weiter Entfernung von den Röhrenleitungen, der Gefahr der Erkrankung und des Absterbens ausgesetzt sind, so lange es nicht gelingt, einen durchaus luftdichten Verschluss für die Muffenverbindungen der Röhren in Anwendung zu bringen oder eine Vorrichtung zu treffen, mittelst welcher das Leuchtgas unbehindert aus der Tiefe entweichen kann, ohne sich erst dem Erdboden mittheilen zu müssen.

Der Gemeinderath von Wien hat am 6. Juni 1872 die Einführung eines Regulativs für die Ausführung von Gasbeleuchtungs-

1) Vergl. Jahresbericht 1870 p. 751 u. 753.
2) Deutsche Industriezeit. 1872 p. 468.

anlagen und Gasrohrleitungen beschlossen, aus welchem wir nachstehend einige technische Bestimmungen von allgemeinerem Interesse hervorheben.

Zu den Hauptleitungsröhren dürfen nur solche, aus gutem grauen Gusseisen angefertigte Röhren verwendet werden, welche gleichmässig starke Wandungen haben und keine mit Kitt verschmierten oder mit Eisenstiften verstemmten Sandlöcher oder Windblasen etc. enthalten. Jedes zur Gasleitung zu verwendende gusseiserne Rohr muss einer Prüfung unterworfen werden, welche darin besteht, dass das Rohr mittelst Wasserdruckes auf 6 Atmosphären und hierauf mittelst Luft unter Wasser auf seine Dichtigkeit geprüft wird, wobei die Luft aus dem Windkessel mit $1^1/_2$ Atmosphären Ueberdruck eintreten muss. Die zu prüfenden Röhren dürfen noch keinen Theeranstrich haben und während der Probe mit Wasserdruck ist das Rohr mit eisernen Hämmern zu schlagen. Zwischen der Luft- und Wasserprobe muss das Rohr vollkommen getrocknet werden. Die von den Hauptleitungsröhren abgezweigten Seiten- oder Zuleitungsröhren sind, wenn dieselben mehr als $1^1/_2$'' innere Weite haben, aus Gusseisen anzufertigen; gusseiserne Röhren unter 1'' Weite dürfen jedoch nicht angewendet werden und es sind solche enge Röhren aus Schmiedeeisen anzufertigen und durch einen geeigneten Ueberzug gegen Oxydation zu schützen. Um ein gusseisernes Rohr von einem Hauptrohr abzuzweigen, soll in das letztere ein Abgang eingelegt und die Zuleitungsröhre in die seitliche Muffe gehörig eingedichtet werden. Das Anbohren der Hauptleitungsröhren darf nur bei solchen mit mehr als 2'' Durchmesser vorgenommen werden. Die Löcher in die Hauptröhren mit dem Meissel zu schlagen, ist durchaus nicht gestattet. Schmiedeeisen-Zweigrohre sind in die Hauptleitungsröhren mittelst Langgewinde und Gegenmutter einzuschrauben. Die Prüfung der Zuleitungsröhren erfolgt, wenn dieselben aus Gusseisen angefertigt werden, nach der oben angegebenen Methode. Zu den Gasleitungen im Innern der Gebäude sind vorzugsweise schmiedeeiserne Röhren zu verwenden. Bleiröhren dürfen in keinem Falle dort verwendet werden, wo die Röhrenleitung leicht äusseren Beschädigungen ausgesetzt ist und wo sie sich in der Nähe leicht brennbarer Stoffe befindet. In Wohnungsräumlichkeiten dürfen Bleiröhren überhaupt nur äusserlich gelegt und nicht eingelassen werden. Keinesfalls dürfen Bleiröhren durch unmittelbares Löthen mit Eisenröhren in Verbindung gesetzt werden, sondern es muss dies mittelst Verbindungsschrauben aus Messing geschehen. Wo Bleiröhren (ausnahmsweise) durch Gebälke gezogen werden, müssen dieselben in Futterröhren aus Zink oder Eisenblech laufen, welche einen Durchmesser haben, der um $^1/_4$'' weiter ist als der äussere Durchmesser des Bleirohres. Diese Futterröhren müssen ferner auf jeder Seite des Gebälkes um $^1/_4$'' hervorstehen und ihrer ganzen Länge nach luftdicht verlöthet sein. Bei Gasleitungen unter dem Fussboden dürfen nur schmiedeeiserne Röhren verwendet werden. Bei Anwendung von Gummischläuchen, die überhaupt nur als Zuleitungsröhren zu beweglichen Lampen, Gasöfen und Kochapparaten gestattet sind, ist die Einrichtung jedenfalls so zu treffen, dass jeder einzelne Schlauch durch einen Hahn von der metallenen Leitung abgeschlossen werden kann. An allen Puncten, wo aus der Hauptleitung das Leuchtgas in ein Gebäude eingeführt wird, ist in möglichster Nähe am Eingang ein Hauptabschlusshahn anzubringen und leicht zugänglich zu verwahren. Weit verzweigte Gasleitungen müssen mit leicht zugänglichen Zwischenhähnen versehen sein, um sie theilweise abschliessen zu können. Alle Abschlusshähne sind so einzurichten, dass sie nur eine halbe oder Viertelwendung machen, mit Stellstiften versehen sind, nicht aus der Hülse gezogen werden können und dass durch die Stellung des Griffes (Kopfes) oder Stiftes leicht erkannt werden kann, ob der Hahn geschlossen oder geöffnet ist. Diese Stellung muss bei allen in Anwendung kommenden Hähnen auf dieselbe Weise kenntlich gemacht sein; bei Hähnen mit Stiften bezeichnet ein mit der Bohrung parallel laufender tiefer Feilstrich diese Stellung. Bei Anbringung von Verbrennungsvorrichtungen ist darauf Acht zu nehmen, dass die höchst mögliche Stichflamme von den leicht entzündlichen Materialien, aus welchen der zu erleuchtende Raum hergestellt ist, so weit entfernt bleibt, als zur

Verhütung einer Anzündung dieser Materialien erforderlich ist. Grössere Kronleuchter sind mit besonderer Sicherheit zu befestigen und dürfen nicht an den Leitungsröhren selbst hängen; dieselben sollen in der Regel durch besondere leicht zugängliche Hähne von der ihnen Gas zuführenden Leitung abgeschlossen werden können. Schiebeleuchter sind hierbei mit besonderer Vorsicht zu behandeln und ist auch bei kleineren Schiebeleuchtern die Anwendung eines besondern Abschlusshahnes zu empfehlen. Der Wasserabschluss bei solchen Leuchtern ist dadurch vollkommen zu machen, dass man Glycerin dem Wasser zusetzt. Die Haupttheile von Gas-Kron- und Armleuchtern dürfen nur aus Eisen-, Messing- oder Kupferröhren angefertigt werden. Diese Kron- und Armleuchter müssen überdies immer einen metallischen Gassammelkörper haben und mit Absperrhähnen versehen sein, die nicht angelöthet, sondern innen mit Gewinden aufgeschraubt sind. Die Verlängerungsröhren solcher Leuchter müssen unbedingt eingeschraubt sein.

Clemens Winkler[1]) (auf Blaufarbenwerk Niederpfannenstiel in Sachsen) construirte einen im hohen Grade beachtenswerthen Apparat zur technisch-chemischen Gasanalyse. Die Nothwendigkeit, ein einfaches Verfahren zu besitzen, mit dessen Hülfe es dem technischen Chemiker möglich wird, die quantitative Untersuchung von Gasen aller Art in kurzer Zeit und mit einer für die Praxis hinlänglichen Genauigkeit auszuführen, macht sich von Tag zu Tag fühlbarer. Während für die Gehaltsprüfung fester und flüssiger Producte durch Bürette, Löthrohr, Chromometer, Polarisationsapparat u. a. m. hinlänglich vorgesorgt ist, fehlt es in der angedeuteten Richtung fast gänzlich an compendiösen Apparaten, wie an einfachen Untersuchungsmethoden. Die Beseitigung dieses Mangels würde aber unstreitig von ausserordentlicher Wichtigkeit für die gesammte technische Chemie und Metallurgie werden; es müsste überaus zur Klarlegung der verschiedenen Processe und demgemäss zu deren Vervollkommnung beitragen, wenn, um nur wenige Beispiele anzuführen, die quantitative Untersuchung von Verbrennungsproducten aller Art, wie Hohofen-, Bessemer-, Röst- und Schürgasen, in kurzer Zeit und an jedem Orte möglich wäre, wenn man in gleicher Weise die Produkte der trocknen Destillation, etwa Leuchtgas und Generatorgase, rasch zu analysiren vermöchte, wenn ferner der Schwefelsäurefabrikant sich mit leichter Mühe ein Bild von der Zusammensetzung seiner Kammergase, oder vom Gange der Condensation in den Gay-Lussac-Thürmen verschaffen könnte etc.

Verfasser ist deshalb bestrebt gewesen, einen einfachen und kurzen Weg der technisch-chemischen Gasanalyse ausfindig zu machen und giebt im Nachfolgenden die Beschreibung des Apparates, wie er von dem Mechaniker Franz Hugershoff in Leipzig ausgeführt worden ist.

Dieser Apparat besteht in der Hauptsache aus einer zweischenkligen Röhre (Figur 84), welche, der geringeren Zerbrechlichkeit und bequemeren Reinigung halber, am tiefsten Punkte der Krümmung zerschnitten worden ist. Beim Gebrauche werden beide Hälften durch das Ueberschieben eines Stückes Kautschukrohr dicht verbunden. Der eine Schenkel dieser Röhre *A* ist mit zwei Hähnen versehen. Der Schlüssel des mit *a* bezeichneten Hahns läuft in einen kurzen Röhrenansatz aus und [illegible] elte Durchbohrung,

1) Clemens Winkler, [illegible]

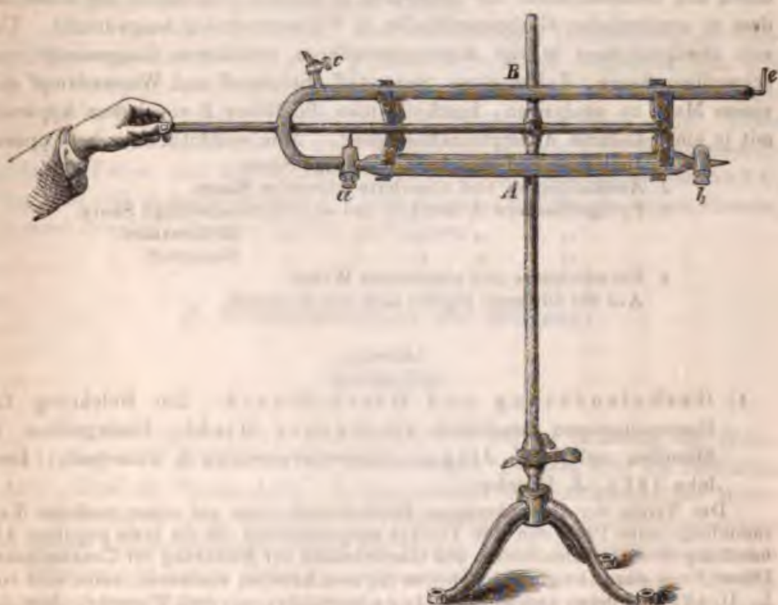
deren eine die Communication zwischen den beiden Röhrenschenkeln A und B zu vermitteln vermag, während die andere in der Längsrichtung des Schlüssels geht und den Schenkel B — oder, wenn nöthig, auch A — mit der äusseren Luft in Verbindung setzt. Ueber den Röhrenansatz des Schlüssels ist ein Stück Kautschukrohr gesteckt, welches am anderen Ende ein Abflussrohr d trägt und durch einen Quetschhahn abgeschlossen wird. Der andere, am oberen Ende der Röhre A angebrachte Hahn b ist ein gewöhnlicher Hahn mit einfacher Durchbohrung. Der Inhalt des zwischen beiden Hähnen liegenden Röhrentheils ist genau gemessen. Die Theilung ist eine durchgängige, beginnt bei a und erstreckt sich auch auf die in der Nähe der Hähne befindlichen Röhrenverjüngungen. Der Betrag des Gesammtinhalts, welcher sich auf ca. 100 Ccm., beispielsweise 108,7 Ccm., beläuft, ist ein für allemal in die Röhre eingeätzt. Während der Schenkel A zur Aufnahme eines gewissen Volumens des zu untersuchenden Gasgemenges dient, ist der Röhrenschenkel B für die als Absorptionsmittel dienende Flüssigkeit bestimmt. Derselbe trägt im unteren Theile einen Abflusshahn c und ist an der oberen Mündung mit einer rechtwinklig gebogenen, leicht abnehmbaren Glasröhre e versehen, welche beim Neigen des Apparates (Figur 85) den Ausfluss der Flüssigkeit verhindert. Die so armirte Schenkelröhre wird von einem eisernen Stativ mit vier Klemmen getragen, welches so construirt ist, dass man derselben wechselsweise verticale und horizontale Stellung zu geben vermag. Will man mit Hülfe dieses Apparats irgend ein Gasgemenge der Untersuchung unterwerfen, so stellt man die Schenkelröhre zunächst vertical und saugt, nachdem die Hähne a und b geöffnet worden sind, mittelst eines Aspirators so viel und so lange von dem zu analysirenden Gase durch die Röhre, bis man sicher ist, dass sie sich völlig damit gefüllt hat, worauf beide Hähne geschlossen werden. Für die Bestimmung eines jeden Bestandtheils macht sich die Anwendung eines besonderen Gasquantums nöthig; deshalb ist es, als zeitsparend, sehr empfehlenswerth, ebensoviele Apparate aufzustellen, als man Bestandtheile zu bestimmen hat. Diese Apparate werden dann durch Kautschukschläuche zusammengekoppelt, gleichzeitig voll *Gas gesaugt* und dann geschlossen. Man hat nun eine der Zahl der Apparate entsprechende Anzahl genau bestimmender Volumina des zu analysirenden

Fig. 84.



Gases dicht abgeschlossen zur Verfügung und bestimmt in jedem einen Gasbestandtheil absorptiometrisch. Angenommen, es gälte die Zusammensetzung eines Röstgases quantitav festzustellen, in welchem schweflige Säure, Kohlensäure, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserdampf enthalten sind. Mit Ausnahme des Stickstoffgehaltes, welcher sich aus der Differenz ergiebt, können sämmtliche Bestandtheile direct bestimmt werden, entweder nach einander in demselben Apparate, oder zweckmässiger gleichzeitig, unter Anwendung von vier Apparaten. Alle Messungen finden bei der Temperatur der umgebenden Luft statt und werden folgendermassen ausgeführt:

Fig. 85.



Den Schenkel *B* füllt man zunächst mit der als Absorptionsmittel dienenden Flüssigkeit und öffnet sodann den am Röhrenansatze des Hahnes *a* befindlichen Quetschhahn, bis die eingesackte Luft entwichen ist und das Röhrchen *d* sich mit Flüssigkeit zu füllen beginnt. Hierauf schliesst man den Quetschhahn wieder und nimmt das Röhrchen *d*, welches übrigens bei einiger Uebung entbehrlich ist, ab. Sodann vervollständigt man die Füllung von *B* durch Nachgiessen von Absorptionsflüssigkeit und setzt das Schenkelrohr *e* auf. Gas und Flüssigkeit sind jetzt nur noch durch den Hahnschlüssel *a* getrennt und eine Drehung desselben um 90° führt die Communication Beider herbei. Sobald man diese bewirkt, strömt die absorbirende Flüssigkeit in die Messröhre *A* ein. Wenn kein Steigen derselben mehr bemerklich ist, giebt man dem Hahn *a* die frühere abschliessende Stellung und bringt

die Schenkelröhre in horizontale Lage, so, dass die eingetretene Flüssigkeit längs der Röhrenwandung hinfliesst. Hierauf stellt man den Apparat wieder vertical und bewerkstelligt die Communication beider Röhrenschenkel aufs Neue: sofort dringt ein weiteres Quantum Flüssigkeit in die Messröhre ein. Dieses, die Operation ausserordentlich beschleunigende Wenden des Apparates setzt man, unter jedesmaligem Abschliessen des Hahnes *a* so lange fort, bis kein weiteres Eindringen von Flüssigkeit mehr bemerkt werden kann, wozu eine Zeitdauer von 1 bis 2 Minuten erforderlich ist. Es gilt nun noch, die Flüssigkeit in beiden communicirenden Röhren gleich hoch zu stellen, was man durch den Hahn *c* bewerkstelligt. Das nach *A* eingetretene Flüssigkeitsvolumen in Cubikcentimetern ergiebt, wenn man es mit 100 multiplicirt und durch den Gesammtinhalt der Messröhre *A* dividirt, den Gehalt des Gases an dem zu ermittelnden Gasbestandtheile, in Volumprocenten ausgedrückt. Um nun obengedachtes in vier Absorptionsröhren enthaltene Gasgemenge von schwefliger Säure, Kohlensäure, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserdampf mit einem Male zu analysiren, beschickt man die Röhre *B* von jedem Apparate mit je einer anderen Absorptionsflüssigkeit. Man wendet z. B. an bei Apparat

1. Jodlösung und absorbirte schweflige Säure.
2. Aetzkalilösung und absorbirte schweflige Säure.
3. Pyrogallussäure in Aetzkali und absorbirte schweflige Säure.
   ,, ,, ,, ,, ,, Kohlensäure.
   ,, ,, ,, ,, ,, Sauerstoff.
4. Schwefelsäure und absorbirtes Wasser.
   Aus der Differenz ergiebt sich der Stickstoff.

ein spiralförmiger Platindraht in einer Wasserstoffflamme zu Glühen gebracht wird. Der Platindraht hat 0,1 Meter Länge und wiegt 0,25 Gramm, er wird zu einer Spirale von 5 Gängen zusammengewunden; die Spirale hat 4 Millimeter äussern Durchmesser. Der Rest des Drahtes wird dann parallel zur Achse der Spirale umgebogen und endigt mit einem Haken, an welchem das Ganze in der Flamme aufgehängt wird. Der Brenner hat eine kreisrunde Oeffnung von 1 Millimeter Durchmesser. Der Platindraht wird so aufgehängt, dass er den Brenner nahezu berührt, und die Flamme so regulirt, dass der Draht weissglühend erhalten wird. Draper behauptet, dass es durch Herstellung eines gleichmässigen Wasserstoffgas-Zuflusses leicht ist, ein constantes Licht zu erhalten, und dass dieses Licht sich für photometrische Messsungen besser eignet, als die gebräuchlichen Kerzen.

Photometer-Kerzen. Auf der siebenten Versammlung der Gas- und Wassermänner in Würzburg (Mai 1872) wurde festgesetzt, dass man als Normalkerzen für die Messung der Leuchtkraft des Gases die Wiener und die in Würzburg der Versammlung vorgelegten annehmen wolle. Diese letztere, von Dr. Hübner in Halle angefertigt, hat als Docht 24 zusammengedrehte Fäden und besteht aus Paraffin, dessen Schmelzpunkt bei 55 ⁰ C. liegt. Sie soll in zugfreier Luft bei 16 ⁰ C. und 50 Millimeter hohen Flamme, in einer Stunde 7 Gramm Paraffin verbrennen.

β. Brennmaterialien und Heizung.

Holzkohle.

Von Strippelmann und Becker[1]) werden in Bezug auf Herstellung von Holzkohlen Mittheilungen gemacht über die Holzarten (Alter, Grad der Trockenheit), Steigungswinkel der Schlichtung der Meiler und die Meilerdeckung, Zeitdauer der Verkohlung bei gleichen Holzquantitäten im Meiler und verschiedene Grösse der Meiler. Nach diesen Richtungen hin in Böhmen angestellte Versuche ergaben nachstehende Resultate: 1) Gut ausgewachsenes lufttrockenes Kiefernholz giebt eine ca. 10 Procent schwerere Kohle, als Tanne und Fichte, dagegen ist das Ausbringen 16 Procent geringer. 2) Grünes Fichtenholz giebt 10 Procent schwerere Kohle, als lufttrockenes, bei 16 Procent geringerem Ausbringen. 3) Gleiches Holz giebt auf leichtem Boden 8 bis 10 Procent dem Gewichte nach weniger Ausbringen, als auf schwerem steinigen Boden. 4) Auf nicht vollständig trockenen Plätzen erfolgte eine 3 bis 5 Procent schwerere Kohle bei verhältnissmässig geringerem Ausbringen als auf trockenen. 5) Bei steiler Schlichtung des Meilers wurden per Klafter 9 Procent Kohle leichter per Tonne, als bei flacher Schlichtung. 6) Bei Meilern mit gleichen Holzmengen gaben diejenigen die besten Resultate, welche am achten Tage fertig waren. Bei zu langsamem Zubrennen wird die

1) Strippelmann und Becker, Oesterr[illegible] [illegible]hr. für Berg- und Hüttenwesen 1872 Nr. 29 und 30; Di[illegible]

bereits fertige Kohle durch die lange Einwirkung der Hitze leichter, so wie auch bei zu rascher Verkohlung in stärkerem Feuer. 7) Meiler von 30 bis 35 Klafter Inhalt ergaben die gleichmässigsten und besten Resultate; solche bis 50 Klafter Inhalt ergaben 4 bis 5 Procent geringeres Gewicht der Kohle und 1 bis 2 Procent Lösche per Klafter mehr. 8) 30 Kubibfuss Holz in 7 Tagen 13 Stunden verkohlt gaben ein Ausbringen von 59,3 Procent dem Volumen und 25,3 Procent dem Gewichte nach, bei 8 Tagen 19 Stunden Zeitdauer resp. 60,7 und 25,0 Procent.

Steinkohle.

Ernst von Meyer[1]) lieferte eine umfangreiche Arbeit über die in den Steinkohlen eingeschlossenen Gase. Die untersuchten Steinkohlen sind folgende: A. Zwickauer Kohlen. I. Schichtenkohle aus 700 Meter Tiefe. Frischer Anbruch. Sehr dichte, ausgezeichnet schieferige Kohle. II. Schichtenkohle aus 690 Meter Tiefe, 5 Jahre lang dem Wetterstrom ausgesetzt. Das Aussehen dieser Kohle dem von I höchst ähnlich. III. Zechkohle aus 680 Meter Tiefe. Frischer Anbruch. IV. Zechkohle aus 656 Meter Tiefe. Dem Wetterstrom $1\frac{1}{2}$ Jahre ausgesetzt. V. Lehnkohle aus 560 Meter Tiefe. Frischer Anbruch. VI. Lehnkohle aus 690 Meter Tiefe, dem Wetterstrom 5 Jahre ausgesetzt. Dieselbe hatte ein

[redacted]

[redacted]

stimmungen der eingeschlossenen Gasmengen auszuführen, wurden gewogene, annähernd gleiche Mengen der verschiedenen Kohlen in ausgekochtes und schnell abgekühltes Wasser eingetragen und die Gase durch Erwärmen bis zur Erschöpfung der Kohlen ausgetrieben, gesammelt und gemessen.

Nummer der Kohle	CO_2	O	N	CO	CH_4	C_2H_6	d. Schwefels. absorbirbar	100 Grm. Kohle liefert C.C.
I. frisch	2,42	2,51	23,17	—	71,90	—	—	38,0
II. a. Gas sogl. gesammelt	16,70	4,90	55,15	—	3,17	18,61	1,47	18,2
II. b. Gas 1 W. später ges.	11,40	3,80	60,98	—	3,44	18,88	1,50	
II. c. Gas 2 W. nach b. ges.	12,10	1,10	65,16	—	3,19	16,85	1,60	
III.	4,02	0,62	50,36	—	45,00	—	—	25,5
IV.	2,25	0,70	23,89	—	73,16	—	—	18,6
V.	0,60	Spur	48,00	—	51,40	—	—	54,8
VI. a. Gas sogl. gesammelt	7,62	2,44	50,75	—	15,88	22,35	0,96	13,6
VI. b. Gas 1. W. n. a. ges.	10,10	2,6	50,53	1,82	10,18	23,52	1,45	
VI. c. G. 2. Mon. n. b. ges.	11,18	2,82	67,99	—	—	16,36	1,65	
VII.	48,7	1,8	49,5	—	—	—	—	—
VIII.	38,2	1,2	60,6	—	—	—	—	—
IX.	54,9	1,2	43,9	—	—	—	—	—
X.	7,50	2,59	89,91	—	—	—	—	32,5
XI.	2,56	4,11	58,48	—	24,85	—	—	17,4
XII. frisch	4,87	2,66	75,82	—	16,65	—	—	50,6
XII. alt	11,12	2,88	78,60	—	7,40	—	—	43,2
XIII. frisch	2,18	2,12	70,51	—	25,19	—	—	43,3
XIII. alt	15,84	3,06	74,53	—	6,57	—	—	41,2
XIV. frisch	5,82	1,99	60,62	—	31,57	—	—	59,2
XIV. alt	7,68	2,24	86,77	—	3,31	—	—	43,6
XV. frisch	1,30	1,60	66,85	—	30,25	—	—	54,4
XV. alt	4,35	3,35	81,18	—	11,12	—	—	39,2
XVI. frisch	2,02	0,90	86,43	—	10,65	—	—	54,5
XVI. alt	2,15	3,14	91,28	—	3,43	—	—	39,6
XVII. frisch	3,72	0,39	90,19	—	5,70	—	—	42,0
XVII alt	8,49	3,57	87,94	—	Spur	—	—	36,4

Aus diesen Analysen ergiebt sich, dass mit Ausnahme der Zwickauer Kohlen II. und VI. alle übrigen untersuchten Kohlen durch die in ihnen eingeschlossenen Gase keine auffallenden Eigenthümlichkeiten verrathen. Die Gase der meisten Kohlen zeigen sich analog zusammengesetzt den sorgfältig untersuchten Grubengasen. Während bei diesen der Stickstoffgehalt mehr zurücktritt, erreicht er in vielen der hier untersuchten Gase eine beträchtliche Höhe, ohne dass der Sauerstoffgehalt zunähme. Die Frage nach dem Ursprunge des Stickstoffes in den Grubengasen ist vielfach erörtert worden. G. Bischof[1]) glaubt annehmen zu müssen, dass derselbe in solchen Emanationen, welche mit Ueberwindung des Atmosphärendruckes hervorbrechen,

1) *Gustav B*[illegible] ...ch der chem. u. phys. Geologie Bd. I. p. 782.

nicht aus der Luft herrühren könne, sondern Product der Verwesung sein müsse. Da jedoch der freie Stickstoff niemals mit Sicherheit in den beim Verwesungsprocess auftretenden Gasen nachgewiesen ist, so liegt die Annahme viel näher, dieser Stickstoff sei schon bei der Bildung der Steinkohlen eingeschlossen worden. Was den in den eingeschlossenen Gasen enthaltenen Stickstoff betrifft, so ist nach des Verfassers Erachten ebenfalls die Annahme gerechtfertigt, dass ein Theil desselben noch aus der Bildungsperiode der Kohlen herrühre. Der übrige Stickstoff stammt unzweifelhaft aus der Luft, die später zugetreten ist. Der hohe Stickstoffgehalt der meisten von den untersuchten Gasen ist deshalb interessant, weil sich in ihm aufs Deutlichste die bekannte Eigenschaft der Steinkohlen zu erkennen giebt, Sauerstoff an sich zu fesseln und zur Oxydation zu verwenden. Diese Function des Sauerstoffs, welche so bedeutungsvoll bei der Verwitterung ist, hat neuerdings Richters[1]) gründlich studirt; derselbe hat nachgewiesen, dass der Sauerstoff vorwiegend zur Oxydation des von ihm so genannten disponibeln Wasserstoffes verwandt wird, während nur wenig Kohlensäure entsteht. Dass der Process in der That so verläuft, zeigt die Zusammensetzung der meisten Gase, welche Verfasser analysirt hat; in denselben ist die Kohlensäuremenge bedeutend geringer, als sie sein würde, wenn aller Sauerstoff, welcher dem Stickstoffgehalte entspricht, zur Bildung von Kohlensäure verbraucht wäre. Einer scheinbaren Ausnahme begegnet man bei Betrachtung der Zusammensetzung von den aus den Burgker Kohlen gewonnenen Gasen; in denselben steigt der Gehalt an Kohlensäure bis auf 54,9 Procent. Richters hat

[redacted]

geschlossenen Gasen nicht gefunden werden. Der Gedanke liegt nahe, die Kohlen der jüngsten Flötze müssten die reichlichsten Gasmengen enthalten. Wie die obige Zusammenstellung zeigt, wird diese Vermuthung nicht bestätigt. Dass dagegen bedeutende Verschiedenheiten in der Zusammensetzung der Gase auftreten, auch wenn diese von Kohlen eines und desselben Flötzes eingeschlossen waren, beweisen die Untersuchungen der aus den Zwickauer Kohlen II und VI gewonnenen Gase, die durch die Anwesenheit des Aethylwasserstoffes ausgezeichnet sind. Es ist sicherlich nicht zufällig, dass in den Gasen beider Kohlen als constanter Begleiter des Aethylwasserstoffes ein durch Schwefelsäure absorbirbarer höherer Kohlenwasserstoff auftritt. Sollte dieser, wie aus einigen Analysen hervorzugehen scheint, Butylen sein, so wird man kaum umhin können, dasselbe als Produkt der trockenen Destillation der Steinkohlen anzusehen. Dasselbe ist auch in dem Petroleum aufgefunden worden, welches vorwiegend Kohlenwasserstoffe der Reihe $C_n H_{2n} + 2$, zu welcher auch der Aethylwasserstoff gehört, enthält. Wenn man für die Entstehung des Erdöls die Einwirkung einer höheren Temperatur voraussetzt, so muss man ähnliche Bedingungen annehmen, um das Auftreten von Aethylwasserstoff und Butylen zu erklären. Ist diese Annahme richtig, so ist ferner die Vermuthung nicht zu gewagt, dass das von den Kohlen II und VI eingeschlossene Gas einst vorwiegend aus Aethylwasserstoff, der vielleicht mit Stickstoff gemengt war, bestanden habe. Bei Nachlassen der höheren Temperatur konnte wieder ein normaler Umsetzungsprocess stattfinden, durch welchen Grubengas gebildet wurde. Die Kohlen waren sodann Jahre lang dem Wetterstrom ausgesetzt in einer Tiefe, in welcher eine weitere Veränderungen begünstigende Temperatur herrschte. Nehmen wir an, dass diese Umwandlungen nicht bis in die innersten Hohlräume, welche Aethylwasserstoff enthielten, vordringen konnten, so wäre eine Erklärung der Analysen möglich, welche Verf. von den aus der alten Lehnkohle (VI, a, b u. c) gewonnenen Gasen mitgetheilt hat. Bei diesen wurde constatirt, dass mit der Zeit eine fortwährende Abnahme des Grubengasgehaltes stattfand, während Aethylwasserstoff in geringem Maasse sich verminderte. Nach zwei Monaten war das Grubengas vollständig verschwunden. Die Kohle bot während dieser Zeit der Verwitterung eine grosse Oberfläche dar; so wurde allmälig das im Anfang noch vorhandene Grubengas entfernt, während das weniger zugängliche Aethylwasserstoffgas zum Theil erhalten blieb. Sind diese Betrachtungen richtig, so könnte man, geleitet von der Zusammensetzung der eingeschlossenen Gase, einen Einblick in die geologische Vergangenheit mancher Kohlen gewinnen, und so würde man sich die Kenntniss von Verhältnissen verschaffen, welche uns bei der chemischen Gewichtsanalyse der Kohlen vollständig entgehen.

Der Verf. hat im Anschlusse an die vorstehenden Untersuchungen verschiedene englische Kohlensorten auf die darin eingeschlossenen Gase untersucht. Die Bezeichnung der Kohlensorten war folgende: A. Kohlen aus dem Newcastler Districte. I. Sample of Low Main Ream from Bewicke Main Co[illegible] stellenweise deutlich schieferige Kohle von verwittertem Aussehen. [illegible] from Bewicke Main Colliery, sehr

harte Kohle von glänzendem muscheligen Bruche; deutlich geschichtet. B. Kohlen aus dem Districte Newcastle-Durham. III. Sample of Main Coal Seam from Urpeth Colliery, Kohle mit glänzendem Bruche und deutlicher Schieferung. IV. Sample of $^5/_4$ Seam from Urpeth Colliery about 30 fathoms from the surface, unregelmässig schieferige Kohle von glänzendem Bruche. C. Kohlen aus dem Districte Durham. V. Sample of Wingate Grange Colliery $^5/_4$ Seam 74 fathoms from surface, Kohle von deutlich schieferiger, hin und wieder faseriger Structur. VI. Sample of Wingate Grange Colliery, Low Main Seam 108 fathoms from surface, unregelmässig, aber deutlich schieferige Kohle. VII. Sample of Wingate Grange Colliery, Harvey Seam, 148 fathoms below surface, sehr harte, schwefelkieshaltige Kohle mit glänzendem muscheligen Bruche. VIII. Sample of Upper or Harvey Seam Emily Vil., Woodhouse close Colliery, 25 fathoms from surface. Der District, dem sie angehörte, war nicht angegeben. Ausgezeichnet schieferige Kohle.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
CO_2	5,55	8,54	20,86	16,51	0,34	1,15	0,23	5,31
CH_4	6,52	26,54	—	Spur	85,80	84,04	89,61	50,01
O	2,28	2,95	4,83	5,65	Spur	0,19	0,55	0,63
N	85,65	61,97	74,31	77,84	13,86	14,62	9,61	44,05
Gas in 100 Grm.	25,2	30,7	27,0	24,4	91,2	238,0	211,2	84,0

Dass diese Regelmässigkeit nicht allgemein zutrifft, ergiebt sich aus den früheren Untersuchungen Zwickauer und westphälischer Kohlen. Die Beziehungen zwischen Menge und Natur der eingeschlossenen Gase werden jedenfalls durch so mannigfaltige Umstände bedingt, wie Druck und Temperatur, denen die Kohlen im Innern der Erde ausgesetzt sind, Gehalt an Schwefelkies etc., dass nur ein gründliches Studium der localen Verhältnisse zur weiteren Aufklärung dieser Fragen beitragen kann. Ueberraschend gross ist der Gasgehalt der Durham-Kohlen (VI VII). Dieselben sind sehr dicht und hart. Nimmt man ihr specifisches Gewicht zu 1,3 an (nach Playfair und de la Beche schwankt das specifische Gewicht englischer Kohlen zwischen 1,25 und 1,35), so kommt den eingeschlossenen Gasen unter gewöhnlichem Drucke ein etwa dreifaches Volumen zu. Jedenfalls sind dieselben in Hohlräumen von ausserordentlicher Kleinheit unter sehr bedeutendem Drucke eingeschlossen. So viel geht mit Gewissheit aus den angestellten Versuchen hervor, dass die Menge des in den Durham-Kohlen eingeschlossenen Gases und sein Reichthum an Grubengas zur Entstehung schlagender Wetter beitragen werden. Die Kohlen aus den anderen Districten machen in dieser Hinsicht einen ungefährlichen Eindruck. Im Allgemeinen zeigt sich mit Zunahme der Kohlensäure eine Abnahme des Grubengases und umgekehrt. Das Gas aus Kohle I macht eine Ausnahme von dieser sonst durchgängigen Regelmässigkeit; dasselbe müsste eine grössere Menge Kohlensäure enthalten. Die an Grubengas reichsten Kohlen (V, VI und VII) sind die an Kohlensäure ärmsten und umgekehrt (Kohlen III und IV). Was endlich das Verhältniss von Sauerstoff und Stickstoff betrifft, so ist in derselben Weise, wie Verf. früher gezeigt hat, ein Zurücktreten des Sauerstoffes und Ueberwiegen des Stickstoffes zu bemerken, sei es nun, dass der Stickstoff theilweise bei der Bildung der Kohlen eingeschlossen wurde oder dass er später hinzugetretener Luft angehörte, deren Sauerstoff grösstentheils von der Kohle zur Oxydation consumirt wurde. — Im Anschlusse an seine früheren Untersuchungen der Zwickauer Steinkohlen theilt der Verf. noch einige Versuche mit, die er anstellte, um die Veränderungen kennen zu lernen, denen die eingeschlossenen Gase beim längeren Erwärmen der Kohlen unterliegen. Er suchte namentlich die Frage zu entscheiden, ob bei einer Temperatur von etwa 50°, welche in den tieferen Flötzen herrschte, der Zersetzungsprocess der Kohlen fortschreitet und auf Kosten derselben Neubildung stattfindet, oder ob und in welcher Weise die vorhandenen Gase verdrängt werden. Die angestellten Versuche lehren, dass beim Erwärmen keine Neubildung, sondern einfache Verdrängung der vorhandenen Gase stattfindet. Der Verfasser beabsichtigt, seine überaus wichtigen Arbeiten fortzusetzen.

Clayton und Howlett[1]) construirten eine Maschine zum Pressen von Kohlenziegeln, die durch eine zweipferdige Dampfmaschine betrieben wird und pro Tag 10,000 etwa 5 Pfd. schwere Kohlen-

---

1) Clayton und Howlet [illegible] 71; Dingl. Journ. CCIII p. 271.

[redacted]

steine liefert. Im Uebrigen sei auf die durch Abbildungen erläuterte Abhandlung verwiesen.

Von dem früher besprochenen Werke von A. Habets[1]) über die Agglomeration der Brennstoffe ist ein ausführlicher Auszug erschienen[2]), auf welchen wir einfach verweisen.

A. H. Batemann[3]) liess sich (für England) ein Patent auf die Darstellung von künstlichem Brennstoff geben. Nach dem vorliegenden Patente werden Kohlen und Koksstaub verkittet durch Blut, Eiweiss und etwas Kalk.

E. F. Loiseau[4]) verbreitet sich über die Fabrikation von Kunstkohle aus Steinkohlen- und Anthracitlösche.

C. Balling[5]) erstattet in Form eines Reiseberichtes ein Referat über die wichtigsten Systeme der Steinkohlenverkokung.

John Parry[6]) untersuchte die in den Koks enthaltenen Gase. Dass der Steinkohle durch Erhitzen bei Luftabschluss die flüchtigen Bestandtheile vollständig entzogen werden, war stets zweifelhaft. Gewöhnlich nahm man an, dass die in einem geschlossenen Tiegel erhitzte Kohle einen Rückstand hinterlasse, der nur aus Kohlenstoff und Aschbestandtheilen bestehe. J. Parry u. A. haben jedoch gezeigt, dass Koks aus den härtesten gebrannten Kohlen (*coke from the hardest burnt coals*) einen Verlust an Kohlenstoff ergeben. Dieser Verlust kann allerdings von bei der Analyse begangenen Fehlern herrühren; derselbe zeigte sich jedoch so constant, dass

[redacted]

Steinkohle Nr. I.

Elementaranalyse.

Kohlenstoff	65,600
Wasserstoff	4,243
Schwefel	0,807
Aschenbestandtheile. .	5,170
Sauerstoff und Stickstoff	24,180

Bestimmung der näheren Bestandtheile.

Gaskoks .	82,69
Theer . .	4,67
Wasser . .	3,00
Leuchtgas .	9,64

Beim Erhitzen von 100 Theilen dieser Steinkohle in einem geschlossenen Tiegel bei einer Temperatur, welche vieljähriger Erfahrung zufolge stets als hinlänglich und als mit den auf den Werken von Ebbw Vale im grossen Maasstabe erhaltenen Resultaten ganz übereinstimmend gefunden wurde, gab dieselbe 77,28 Proc. Koks; da diess aber mit den Ergebnissen der Elementaranalyse nicht übereinstimmt, so wurden mehrere Verbrennungsversuche ausgeführt, deren Resultate genau übereinstimmten. Es wurde daher gefolgert, dass die erhaltenen Koks noch flüchtige Substanzen enthielten.

800 Grm. der Gaskoks wurden nun in einer kleinen eisernen Retorte zur vollen Rothglut erhitzt. In der ersten Stunde entwickelte sich sehr rasch ein Gas welches mit blassblauer Flamme brannte, dann wurde diese Gasentwickelung langsamer und hörte nach 30 Minuten auf; ganze Heizzeit $1^1/_2$ Stunden. Der Koksrückstand in der Retorte wog 759 Grm., entsprechend einem Glühverluste von 5,2 Proc. 100 Grm. Koks aus der Retorte wurden im bedeckten Platintiegel mittelst Griffin's Gasofen und grossem Brenner erhitzt. Verlust; nach 1 Stunde 15 Minuten = 1,9 Proc.; nach $3^1/_2$ Stunden = 9,8 Procent; nach 1 Stunde 40 Min. = 12,9 Proc. Gesammtverlust in 6 Stunden 25 Minuten = 12,9 Procent. 20 Grm. der Steinkohle, wie vorhin über dem grossen Brenner $4^1/_2$ Stunden erhitzt, wogen 14,3 Grm.; nach wiederum 1 Stunde 35 Minuten, 13,6 Grm.; nach weiter 1 Stunde 40 Minuten, 12,8 Grm. = Koks 64,00 Proc.; Verlust 36,00 Proc.

Analyse von Gaskoks.

Kohlenstoff	84,360
Wasserstoff	0,187
Schwefel	0,850
Aschenbestandtheile .	8,300
Sauerstoff und Stickstoff	6,303

Analyse von 7 Stunden 55 Minuten erhitzten Koks.

Kohlenstoff	89,450
Wasserstoff	Spur
S...	0,795
...dtheile .	8,450
...tickstoff	
...timmt)	

Zur weiteren Prüfung der Gaskoks wurden 20 Grm. 3 Stunden lang im Sefström'schen Ofen erhitzt; sie verloren 3,6 Grm. = 18,6 Proc.

20 Gramme der vorstehenden erhitzten Koks, im Vacuum der Sprengel'schen Quecksilber-Luftpumpe [1]) $2\frac{1}{2}$ Stunden lang erhitzt, gaben 7,664 Kubikcentimeter Gas, dessen procentische Zusammensetzung war:

Kohlensäure	75,77
Kohlenoxyd	5,60
Wasserstoff	18,13
Stickstoff (durch Differenz)	0,50

Volum der Koks (gemessen) = 15,4 Kubikcent.

Der Verf. kam nun auf die Idee, dass es interessant wäre, die Gaskoks unter der Sprengel'schen Luftpumpe zu erhitzen und die sich entwickelnden Gase von Zeit zu Zeit zu sammeln und zu untersuchen. 20 Grm., $2\frac{1}{2}$ Stunden lang auf diese Weise erhitzt, gaben 301,5 Kubikcent. Gas, welches in Procenten enthielt:

Kohlensäure	22,80
Sauerstoff .	0,00
Kohlenoxyd	13,49
Wasserstoff	50,00
Sumpfgas .	13,80
Stickstoff .	0,00

ausserdem Wasser und theerige Substanzen.

Nochmals 7 Stunden erhitzt, gaben die Koks 586 Kubikcent. Gas,

Ein sechstes, 1 Stunde dauerndes Erhitzen gab 21,6 Kubikcent. Gas, welches enthielt:

Kohlensäure	.	9,385
Sauerstoff	. .	0,00
Kohlenoxyd	.	8,200
Wasserstoff	.	81,200
Stickstoff	. .	1,215

Im Ganzen wurden also aus den Koks durch $14^1/_2$stündiges Erhitzen im Glasrohre durch eine Gasflamme 1117,2 Kubikcent. Gas = beiläufig 72,5 Volumen der angewendeten Koks erhalten. Es war noch nicht alles Gas extrahirt, als man aber das Rohr für die nächsten Versuche erkalten liess, zersprang dasselbe. Berücksichtigt man jedoch den früheren Versuch, bei welchem die Koks im Sefström'schen Ofen erhitzt wurden, so ergiebt sich offenbar, dass Wasserstoff ausgeschieden wird, während hauptsächlich nur Kohlensäure zurückbleibt.

Der Verf. schritt hierauf zur Untersuchung einer Probe von einem anderen Steinkohlenflötze.

Steinkohle Nr. 2.

Elementaranalyse.

Kohlenstoff	73,688
Wasserstoff	4,956
Schwefel	1,826
Aschenbestandtheile	7,300
Sauerstoff und Stickstoff, durch Differenz bestimmt	12,23
Koksausbringen	63,50 Proc.

20 Grm. der Koks gaben unter der Sprengel'schen Luftpumpe:

	2 Stunden erhitzt	nochmals $2^1/_2$ Stunden erhitzt
Kohlensäure . .	77,12	33,220
Sauerstoff . . .	Spur	0,000
Kohlenoxyd . .	4,153	0,000
Cyan	0,000	0,000
Wasserstoff . .	0,000	34,561
Stickstoff . . .	17,780	31,000

Durch das 2stündige Erhitzen wurden 28 Kubikcentimeter Gas erhalten, durch das nochmalige $2^1/_2$stündige Erhitzen 32 Kubikcent.; somit im Ganzen durch $4^1/_2$stündiges Erhitzen 60 Kubikcent.

20 Grm. der Steinkohle, im Sefström'schen Ofen 4 Stunden 20 Minuten gekokt, gaben nur 62,2 Proc. Koks; aus diesen wurden unter der Sprengel'schen Luftpumpe erhalten:

	1 Stunde erhitzt	nochmals 3 Stunden erhitzt
Kohlensäure . .	67,419	61,449
Sauerstoff . .	0,000	0,000
Kohlenoxyd . .	12,420	10,427
Cyan	0,000	0,000
Was[illegible]	[illegible]	24,564
St[illegible]	[illegible]	3,484

Durch das 1stündige Erhitzen wurden 32,5 Kubikcentimeter Gas erhalten durch das nochmalige 3stündige Erhitzen 26,6 Kubikcent., somit im Ganzen durc 4stündiges Erhitzen 59,1 Kubikcent.

Koksvolum, 20 Grm. = 16 Kubikcent. = beiläufig 3,75 Volume Ga auf 1 Volum Koks. Koks, aus der in Rede stehenden Steinkohle auf de Hütte dargestellt, verloren in einer durch und durch gekohlten Probe bein Trocknen in schwacher Rothglühhitze 0,993 Procent. Diese getrocknet Probe, 2 Stunden unter der Sprengel'schen Luftpumpe erhitzt, gab 51, Kubikcent. Gas, welches enthielt:

Kohlensäure	91,400
Kohlenoxyd	3,583
Wasserstoff und Stickstoff	5,017

Die aus der Steinkohle Nr. II dargestellten Koks weichen von de aus der Kohle Nr. I erhaltenen darin ab, dass sie Stickstoff enthalten, welche bei der Kohle Nr. I durch das Verkoken ausgeschieden wird. Sie stehe als Brennmaterial für den Hohofenbetrieb in gutem Rufe, während die au der Kohle Nr. I dargestellten Koks für die Verwendung im Hohofen sich al ungeeignet erwiesen haben.

Es wurden nun auch Proben von anderen auf der Hütte Ebbw Val bereiteten Kokssorten unter der Luftpumpe auf ihren Gasgehalt untersucht und dabei folgende Resultate erhalten:

1) Harte, gut gebrannte Koks; 20 Grm., 2 Stunden unter Sprengel' Luftpumpe behandelt, gaben 79,2 Kubikcent. Gas von folgender procen



Qualität. Die Gasentwickelung aus beiden Kohlensorten war unbedeutend (eine Bestimmung der Gasmenge wurde nicht ausgeführt). Die Gase ergaben sich als Gemenge von Kohlensäure, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd.

Zitowitsch fand folgende procentische Zusammensetzung:

	Gas aus	CO_2	CO	N	O
I.	böhmischen Kohlen	89,66	1,80	8,03	0,51
II.	böhmischen Kohlen	82,40	3,00	14,15	0,45
III.	erdiger Braunkohle	83,99	1,04	14,91	0,65

Bei der geringen Menge Kohlenoxyd war an eine scharfe Bestimmung desselben durch die Analyse kaum zu denken; nur die in der Analyse I erhaltenen Werthe stimmen genügend mit den berechneten überein. Die Zahlen der Analysen II und III werden durch Annahme von Kohlenoxyd am ungezwungensten erklärt. E. v. Meyer hat auf Veranlassung des Verf.'s einen Controlversuch mit denselben böhmischen Kohlen angestellt. Nach Absorption der Kohlensäure wurde das Gas mit Sauerstoff (und Knallgas) verpufft und die erfolgte Contraction und die gebildete Kohlensäure bestimmt. Die gefundenen Werthe stimmten genau auf Kohlenoxyd (3,60 Proc. bei Annahme eines sauerstofffreien Gases). Da Sauerstoff in dem Gase gar nicht bestimmt wurde, so war eine etwaige Bildung von Kohlenoxyd (bei Anwendung von pyrogallussaurem Kali) vermieden.

Nach einer im Laboratorium des Prof. Alex. Bauer in Wien aus-
[redacted]

Wassergehalt zwischen 30 bis 50 Proc. Um den Wassergehalt zu ermitteln, wiege man 100 Pfd. grubenfrische Kohlen ab und trockne diese bei einer Temperatur von über 100° C. Sind die Kohlen ganz trocken geworden, so wird deren Gewicht ermittelt, und aus dem sich herausstellenden Mindergewicht ergiebt sich der in den Kohlen enthalten gewesene Wassergehalt, welcher beim Verbrauch der grubenfrischen Kohle ganz besonders zu beachten ist, indem derselbe auf das praktische Resultat der zu ermittelnden Heizkraft wesentlich Einfluss hat, denn je mehr Wasser aus den Kohlen zu verdampfen ist, desto mehr vermindern sich die Wärmeeinheiten der Feuerluft zum Nachtheil der Dampferzeugung im Kessel. Darum ist es auch von grossem Nachtheil, die ohnehin schon 30 bis 50 Proc. Wasser in sich tragenden Kohlen noch besonders anzunässen. Der Brennstoffgehalt und das Verdampfungsvermögen der Kohlen lässt sich in der Praxis annähernd in der Weise ergründen (eine correcte Feuerungs-, Ofen- und Schornsteinanlage voraussetzend), dass man ein abgewogenes Quantum grubenfrischer Kohlen vor den Kesselofen bringt. Das Gewicht trügt nicht, wohl aber das Maass. Vor dem anzustellenden Versuch sind Rost und Aschengrube zu reinigen. Das abgewogene Quantum Kohlen kommt nun zur Ausnutzung, und ist diese erfolgt, so wiegt man die Rückstände, welche auf dem Rost und in der Aschengrube sich befinden. Angenommen, dass 2000 Pfd. Kohlen bei dem Versuche verbraucht worden wären und dass die Rückstände 340 Pfd. wögen, so würden die Rückstände 17 Proc. von dem Kohlenquantum von 2000 Pfd. ergeben. Von diesen 17 Proc. Rückständen an Asche und Schlacken sind aber nur 15 Proc. in Rechnung zu bringen, während die übrigen 2 Proc. zu rechnen sind für die durch den Rost gefallenen noch brennbaren Theile. $^1/_4$ Proc. ist für Flugasche anzunehmen. Hätte nun diese zum Versuch verwendete Kohle ergeben:

$40^3/_4$	Proc.	Wassergehalt,
17	„	Rückstände,
$^1/_4$	„	Flugasche, so verbleiben noch
42	„	
100	Proc.	

welche empirisch als wirklicher Brennstoff angenommen werden mögen. Bei Braunkohlen greift man nun nicht fehl, wenn man, um die Wassermenge zu ermitteln, welche durch 1 Pfd. derselben verdampft werden kann, den auf vorstehende Weise ermittelten Brennstoffgehalt, bei vorliegender Aufstellung 42 Proc., mit der Erfahrungszahl 7 multiplicirt, so dass also die beispielsweise angenommene Braunkohlensorte $0{,}42 \times 7 = 2{,}94$ Pfd. Wasser von 0° C. verdampfen könnte. Davon ist aber der procentale Wassergehalt abzuziehen, hiermit:

	2,94 Pfd.
	0,4075 „
so dass also bleiben	2,5325 Pfd.

Wasser vo[illegible] [illegible]lche mit 1 Pfd. Kohle nach den durch die Praxis ermitte[illegible] [illegible]delt werden könne[illegible] Mit 2000 Pfd. solche[illegible] Versuch[illegible] 2000 . 2,5325 =

5065 Pfd. Wasser von 0^0 C. verdampft worden sein, entsprechend 5065 $\times$ 640 $=$ 3,241,600 Wärmeeinheiten. Wäre nun das Speisewasser 20^0 C. warm, so würden nur 620 Wärmeeinheiten pro Pfund Dampf zu erzeugen sein, folglich $\frac{3,241,600}{620} = 5228$ Pfd. Wasser von $+ 20^0$ C. Temperatur mit 2000 Pfd. Braunkohlen verdampft werden können. Wird zu den Versuchen das Speisewasser dem Dampfkessel zugewogen, so kann man ergründen, wie viel Pfund Wasser mit den 2000 Pfd. Kohlen in Wirklichkeit verdampft worden sind. Eine wesentliche Abweichung wird sich dabei gegen oben aufgestellte Berechnung nicht ergeben, wenn die Verdampfungsversuche bei offenem Mannloch erfolgen und Wasser aus dem Kessel vom Dampfe nicht mit fortgerissen wird. Ist nun aber auf diese Weise die praktische Verdampfung der Braunkohlen ermittelt, so kommt noch die Rentabilitätsfrage in Betracht. Man erhalte z. B. für 30 Sgr. 400 Pfd. Braunkohlen aus Dux in Böhmen und mit 1 Pfd. dieser Kohle könne man 4 Pfd. Dampf erzeugen, so dass man also für 30 Sgr. 1600 Pfd. Dampf erhielte und 100 Pfd. Dampf auf $1^7/_8$ Sgr. zu stehen kommen. Wenn dagegen für 30 Sgr. von einem anderen Braunkohlenwerk 550 Pfd. Kohlen, bis vor den Ofen gelegt, geliefert werden, so erscheint dieses Mehrquantum allerdings verlockend, aber angenommen, dass diese scheinbar billigeren Kohlen nur eine Verdampfungskraft von $2^1/_2$ Pfd. besitzen, so bekommt man für 1 Thlr. Kohlen nur 550 $\times$ $2^1/_2$ $=$ 1375 Pfd. Dampf und die 100 Pfd. Dampf calculiren sich dabei auf 2,18 Sgr. Die scheinbar theurere Kohle erweiset [redacted]

ist, hergestellt. Die Tasse erhält keine Wasserfüllung, wie bei den Reinigern der Kohlen- und Holzgasanstalten, sondern sie wird um den eingesenkten Deckel herum mit feuchtem Lignitklein ausgefüllt. An den unten offenen Thonretorten sind mittelst Flanschenverschraubung cylindrische gusseiserne Verlängerungen angebracht, welche in einem flachen ausgemauerten Behälter 12 bis 25 Millimeter tief in Wasser eintauchen. Dieser Wasserbehälter ist an einer Seite abgeschrägt, um das Ausziehen der Lignitkoke bequem vornehmen zu können. In dem Maasse nun, wie aus der unteren, in Wasser eingetauchten Oeffnung der gusseisernen Retortenverlängerung Lignitkoke ausgezogen und entfernt werden, giebt es in dem oberen Theil der Retorte wieder Platz für eine neue Beschickung. Das Beschicken geschieht alle zwei bis drei Stunden mit $1^1/_2$ Ctr. Lignit pro Retorte. 100 Pfd. Lignit liefern durchschnittlich 50 Pfd. Koke und ungefähr 16 bis $16^1/_2$ Kubikmeter Gas von geringer Leuchtkraft. — Die Lignitkoke sind hart, von tiefschwarzer Farbe und glänzendem Bruch. Da die bei der Verkokung sich entwickelnden Gase, welche an der oberen Oeffnung der Thonretorte, zunächst unter dem gusseisernen Einfülltrichter, in einem gemeinsamen Sammelcanal abgefangen werden, um später mit Luft vermischt in dem Ofenraum zur Verbrennung zu gelangen, nicht zum Hervorbringen des zur vollständigen Verkokung erforderlichen Hitzegrades ausreichen, so ist gleichzeitig ein Siemens'scher Gasgenerator (mit Rost und gleichfalls mit Lignit beschickt) im Betrieb, dessen Feuergase, mit dem Retortengas und zuletzt noch mit Luft vermischt, in dem Retortenofen verbrannt werden. An dem gemeinschaftlichen Gascanal, neben welchem sich, unmittelbar daran grenzend, der Luftzuführungscanal befindet, ist eine Drosselklappe angebracht, welche so gestellt werden kann, dass man das Gasgemisch je nach Erforderniss entweder an der oberen oder unteren Seite oder auch oben und unten (bez. rechts und links) zugleich in den Ofen eintreten lassen kann. Die Verbrennungsprodukte gelangen mittelst eines gemauerten Canals durch ein 18 Meter hohes Kamin vollkommen rauchfrei aus dem Ofen ins Freie. Es ist begreiflich, dass unter diesen Umständen von einem Gasdruck in den Retorten nicht die Rede sein kann, indem das Kamin, ähnlich wie ein Exhaustor, saugend auf die Retorten wirkt. Von dem Sammelcanal für die Retortengase geht ein Tauchrohr in eine kleine Theercisterne, wo sich ausserhalb des Ofens durch Abkühlung der Theer aus dem Gas abscheidet. Der Lignittheer ist ein schwarzes Fett von butterartiger Consistenz und etwas brenzlichem Geruch und dürfte, mit oder ohne Beimischung eines geeigneten Fettes oder geschlemmten Graphits, vielleicht als Wagenschmiere verwendbar sein, worüber jedoch noch Versuche zu machen sind. — Der jetzt in Betrieb befindliche Lignitverkokungsofen soll später umgebaut und für liegende Retorten eingerichtet werden, weil diese bei vorkommenden Undichtigkeiten leichter Abhilfe, überhaupt einen sicherern, bequemeren Betrieb gestatten. Das Ausziehen des Lignitkoke soll dann mittelst eines an seinem unteren Ende in Wasser eintauchenden gusseise[illegible] der Retorte an der Rückseite des Ofens vo[illegible] n in bekannter Weise, wie bei der Stein[illegible]

an der Vorderseite des Ofens geschehen. Der Ofen soll ferner mit Vorlage versehen, ein Condensator aufgestellt und ein Theil der vor dem Eintritt in die Vorlage weggeführten Retortengase in einem Kalkreiniger zum Zweck der Beleuchtung des Etablissements gereinigt, das bisherige System der Feuerung jedoch im Uebrigen beibehalten werden, der Gasgenerator aber, wenn möglich, in Wegfall kommen.

Die Lignitkoke werden in einer Mühle von der Construction der gewöhnlichen Getreidemahlmühlen mit Beutelwerk fein gemahlen, dann zur Entfernung von Unreinigkeiten (Sand etc.) in einem mit mehreren Schlämmkästen in Verbindung stehenden und mit Rührwerk versehenen geräumigen Schlämmbottich geschlämmt, hierauf auf drei Mahlgängen aufs Feinste nass gemahlen und schliesslich getrocknet. In diesem Zustand werden sie als schwarze Farbe verwerthet. Weniger fein, aber blos trocken gemahlene Lignitkoke können, wie durch vielfache Versuche dargethan ist, als Filtermaterial (Filtrirkohle) und bei der Schiesspulverfabrikation als Pulverkohle verwendet werden. Mit den erwähnten drei Nassmahlgängen können bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit der Steine von 54 bis 60 pro Minute täglich 9 bis 10 Ctr. schwarze Farbe von grösster Feinheit gemahlen werden.

Petroleum als Heizmaterial.

[redacted]

diese Methode für solche pyrotechnische Operationen, welche hohe Temperaturen erfordern, allgemeinere Anwendung finden, aber nicht, wie die Erfinder glauben und darthun möchten, weil die so zu Stande gebrachte Verbrennung eine vollständigere ist, sondern lediglich weil diese Methode gestattet, in der Zeiteinheit in demselben Raume eine grössere Menge Brennstoff zur Verbrennung zu bringen. Das Crampton'sche System wurde bereits früher im Jahresberichte besprochen. Bei dem von Whelpley und Storer in Boston ist der als Gebläse dienende Ventilator mit dem Pulverisirapparat in der Weise verbunden, dass jener den sich in letzterem bildenden Staub in dem Maasse ansaugt, wie derselbe entsteht. Der Pulverisirapparat beruht auf demselben Princip, wie Shrapnel's Erz-Quetschapparat, welches darin besteht, die Erze durch Abschiessen aus einer Kanone mit Gewalt gegen eine feste Wand zu schleudern, wodurch dieselben theilweise zu Pulver, theilweise zu kleineren Stücken zerquetscht werden; nur ist bei dem Whelpley-Storer'schen Pulverisirapparat die angewendete Kraft nicht diejenige des Schiesspulvers, sondern die Centrifugalkraft eines einem Ventilator ähnlichen Apparats, und das durch eine erste Operation noch nicht zu Pulver reducirte Material wird durch die Schaufeln des Apparats wieder ergriffen und so lange fortgeschleudert, bis es durchaus in Pulver verwandelt ist, während bei dem Shrapnel'schen Apparat die gröber gebliebenen Theile wieder in die Kanone verladen werden müssen. Man stelle sich zwei Ventilatoren vor, welche beide auf derselben Rotationsachse sitzen, und zwischen beiden eine Wand, welche siebartig durchlöchert ist. Das Ventilatorgehäuse, welches beide Flügelkränze umschliesst, ist auf der Seite offen, wo die Zerkleinerung stattfindet, und geschlossen auf der Seite, wo sich die eigentlichen Windflügel befinden. Die Luft kann also nur durch die siebartige Zwischenwand angezogen werden, und da sie den mit Kohlenstaub gefüllten Raum passiren muss, so wird sie nothwendig letzteren mit sich reissen und zwar je nach der Geschwindigkeit und Stärke des Stromes nicht nur mehr oder weniger des gebildeten Pulvers, sondern auch mehr oder weniger feines Pulver. Wenn daher die Aspiration eine zu kräftige ist, so wird auch gröberes Pulver durch die Siebwand hindurch angesaugt, und dadurch würde dann die Erreichung des Endzweckes, nämlich eine schnelle und gleichmässige Verbrennung, gefährdet. Diesem Uebelstande kann aber leicht dadurch abgeholfen werden, dass man durch einen Hahn auf der geschlossenen Seite des Windflügelapparats so viel Luft eindringen lässt, dass dadurch die Ansaugung durch die Siebwand hindurch auf das nöthige Maass vermindert wird.

Eine solche Maschine wird in ihrer Wirkung bei gegebenem Brennstoff durch folgende drei Bedingungen beeinflusst:

1. durch die Geschwindigkeit der Rotationsachse,
2. durch die eingeführte Brennstoffmenge und
3. durch das eingeführte Luftvolumen.

Was die erste dieser Bedingungen betrifft, so hat die Erfahrung gezeigt, dass, welches a[illegible]messer der Flügel sei, eine Umfangsgeschwindigke[illegible]ienlichste ist, so dass bei einem Durchmesser [illegible]mdrehungen gemacht

werden. Wird diese Geschwindigkeit vermindert, so wird die Kohle weniger vollkommen gepulvert; wird sie hingegen grösser, so erlangt das Pulver eine noch grössere Feinheit, aber man braucht mehr Kraft. Bei der angegebenen Geschwindigkeit und bei 0,4 Meter Durchmesser der Flügel werden stündlich 100 Kilo Anthracitpulver oder 150 Kilo Pulver aus weichen Steinkohlen producirt, und beträgt der Kraftaufwand ca. $3^1/_2$ Pferdestärken. Giebt man den Flügeln 0,9 Meter Durchmesser, so ist der Kraftaufwand 15 Pferdestärken und die stündliche Produktion 500 bis 600 Kilo Anthracitpulver oder 1000 Kilo Steinkohlenpulver, 1250 bis 1500 Kilo Quarzpulver, 1000 bis 1250 Kilo Schlackenpulver, 1750 bis 2000 Kilo Kalksteinpulver, 450 Kilo Knochenpulver oder 2100 Kilo Weizenmehl. Eine mikroskopische Untersuchung ergab, dass $^{19}/_{20}$ des gelieferten Kohlenpulvers kleiner als 0,05 Millimeter war und kein einziges Stäubchen mehr als 0,3 Millimeter Durchmesser hatte. Der Brennstoff wird in kleineren Stücken an der offenen Seite des Pulverisirapparats aufgegeben und dessen richtige Menge durch Versuche bestimmt. Zu diesem Zwecke werden folgende Kennzeichen angegeben. Eine unzureichende Menge Brennstoff wird leicht dadurch erkannt, dass der Ofen nicht heiss genug geht. Ist hingegen die Menge desselben zu gross, so wird entweder das Pulver in zu grobem Zustand durch die Siebwand gehen, was im Ofen leicht bemerkbar ist, oder es wird der Apparat mehr Kraft beanspruchen und, wenn solche nicht vorhanden ist, einen langsameren Gang annehmen. Um die Verbrennung des Kohlenstaubes einzuleiten, ist zwischen dem Ofen und Ventilator ein kleiner Gasgenerator an-

[redacted]

die erhaltene Oekonomie erklären kann, selbst dann nicht, wenn sie wirklich vollkommener wäre, als in den alten gebräuchlichen Apparaten dieser Art, was aber kaum der Fall sein wird. Eine Brennstoffersparniss, die wohl auf 50 Proc. zu schätzen ist, kann nur von einer erhöhten Ofentemperatur herrühren; aber diese höhere Temperatur wird dadurch verwirklicht, dass in der Zeiteinheit eine grössere Menge von Brennstoff verbrannt wird. Die in der Zeiteinheit verbrannte Brennstoffmenge hängt einerseits von der Kraft ab, welche zur Zuführung der Luft und zur Abführung der Verbrennungsprodukte verwendbar ist, anderseits von den Widerständen, welche diese Kraft zu überwinden hat. Die Anwendung eines Ventilators, welcher einen Manometerdruck von 12 bis 40 Millimeter Wassersäule giebt, ist schon an und für sich eine Kraft, welche unter den gegebenen Umständen einem Kamin von 14,7 bis 44 Meter Höhe gleichkommt. Wenn wir nun auch bei gewöhnlicher Feuerung eine solche Windpressung anwenden können, so wird der Erfolg dennoch nicht derselbe sein, weil dann der Widerstand im Heerd in einem quadratischen Verhältniss grösser wird, wodurch also ein Theil der Wirkung wieder aufgehoben wird.

Früher hat Schinz[1]) gezeigt, dass selbst ohne Gebläse der Widerstand, welchen die Brennstoffschicht im Heerd darbietet, je nach der Höhe derselben und der Grösse der Brennstoffstücke zwischen 30 und 50 Proc. der disponiblen Kraft schwankt; würde nun ein Gebläse angewendet, so müsste nicht nur die Brennstoffschicht entsprechend höher werden, sondern es würde auch die Temperatur der Verbrennungsprodukte so gesteigert, dass der Widerstand sehr bedeutend erhöht würde, so dass das Gebläse nur einen unerheblichen Mehrconsum in derselben Zeiteinheit zu Stande bringen könnte. Wird hingegen der Widerstand des Heerdes durch die Verbrennung von Staubkohle beseitigt, so würde selbst ohne Gebläse, wenn dies möglich wäre, der Consum bei gleicher Zugkraft des Kamins sich bedeutend steigern müssen. Durch Vermehrung des Consums in der Zeiteinheit wird zwar allerdings der Widerstand im Ofen selbst erhöht; diese Erhöhung kann aber kaum in Betracht kommen, weil sie verschwindend klein ist gegenüber der Ersparniss an Widerstand im wegfallenden Heerd und dem Zuwachs an disponibler Kraft durch das Gebläse.

G. Arnold[2]) (in Berlin, Breslauer Strasse 20) theilt mit, dass es ihm gelungen sei, ein neues System von Centralheizungen mit zugfreier Ventilation zu ersinnen, durch welches die Nachtheile der bisherigen Methoden vermieden würden. Er bemerkt u. A.: „Die wichtige Frage, welches wohl das beste Heiz- und Ventilationssystem, sowohl für öffentliche Gebäude wie Verwaltungsgebäude, Schulen, Kirchen, Theater etc., als auch für Wohngebäude sei, ist zur Zeit noch nicht entschieden, indem jedes der bisher angewendeten Systeme, wie Wasserheizungen mit Hoch-Mittel- und Niederdruck, Luft- und Dampfheizungen, seine verschiedenen begründeten Vor- und Nachtheile hat. Allen solchen Anlagen geht aber auch bis jetzt eine zugfreie Ventilation unbedingt ab. Das beste Bild über die

1) Vergl. Dingl. Journ. CLXXXI p. 81.
2) G. Arnold, Deutsche Industriezeit. 1872 p. 67.

Sachlage kann man sich durch eine Betrachtung der jetzigen Heizsysteme machen, wenn man deren Vor- und Nachtheile tabellarisch aufstellt, wie es in Folgendem geschieht:

a) *Wasserheizung mit Niederdruck.*

Vortheile.	Nachtheile.
Grosses Reservationsvermögen der Wärme. — Gelinde Wärmeausstrahlung. — Feuersgefahr ist nicht vorhanden. — Unreinlichkeit, Staub oder Geruch sind nicht zu befürchten. — Leichte Anbringung von Ventilation. — Mässige Betriebskosten.	Bedeutende Höhe der Anlagekosten. — Die Bedienung erfordert viel Sorgfalt und Verständniss, da ohnedies leicht Reparaturen vorkommen. — Die Heizkörper nehmen viel Raum in den Zimmern ein. — Die Anbringung der starken Leitungsrohre ist mit Schwierigkeiten verbunden. — Die Ventilation ist nicht zugfrei herzustellen.

b) *Wasserheizung mit Hoch- und Mitteldruck.*

Vortheile.	Nachtheile.
Schnelle Erwärmung selbst grosser Räume. — Verhältnissmässige Billigkeit der Anlagekosten. — Leichte Anbringung, ohne Raumverluste, der Heizkörper und Leitungsrohre. — Mässige Betriebskosten. — Leichte Anbringung von Ventilation.	Schnelle Abkühlung der Heizkörper und in Folge dessen anhaltende Bedienung der Feuerung. — Gefahr des Einfrierens bei harten Wintern. — Intensive Strahlung der Wärme und Geruch durch Versengung von Staubtheilchen. — Möglichkeit, dass Rohre zerreissen und alsdann Schwierigkeit bei Reparaturen. — Ausgedehnte Gebäude erfordern die Aufstellung mehrerer Heizöfen, [redacted]

Betrachtet man nun vorstehende Angaben, so ist nicht zu verkennen, dass es schwer fallen muss, sich für das eine oder das andere System zu entscheiden, und dass man nur auf Grund lokaler und pecuniärer Umstände zu einem Entschluss kommen konnte, wobei freilich Fehler auf Kosten des Resultats oft genug vorgekommen sind. Alle oben angeführten Fälle entbehren aber auch einer zugfreien Ventilation und da die mit diesen Heizsystemen in Verbindung gebrachten Ventilationsanlagen auch nur dann wirksam sind, wenn die Heizung im Betrieb ist, so bleiben die Räume in den Sommermonaten ganz ohne Ventilation, wo dieselbe doch unbedingt zum Mindesten eben so nöthig erscheint, wie im Winter.“ Weitere Mittheilungen sind in Aussicht gestellt.

Eigenthümliche Heizöfen hat R. Schneider[1]) (Chef der Werkstätten der Kursk-Charkow-Asow'schen Eisenbahn in Taganrog) zur Beheizung von Locomotivwerkstätten und Schuppen eingerichtet. Es sind nämlich gusseiserne Wasserleitungsröhren von 2,8 Meter Länge, 127 Millimeter innerem und 146 Millimeter äusserem Durchmesser, die beim Bau der Bahn wegen kleiner Fehler ausgeschlossen worden waren, zu je sechs in verticaler Richtung auf einen gemauerten Ofen aufgestellt, wobei die Muffen mit eingemauert sind und über der Rostfläche auf drei Enden alter Eisenbahnschienen ruhen. Zum Feststellen dieser Rohre gehen dieselben nach oben hin durch ein 5 Millimeter starkes Eisenblech, welches entsprechend ausgehauen und an die angrenzende Mauer mit Streben verbunden ist. Im Maschinenschuppen, wo diese Oefen freistehen, ist das genannte Blech durch vier Anker befestigt, welche unten in die Ofenmauer, die hier etwas höher aufgemauert ist, eingelassen sind. Ganz oben münden alle sechs Rohre in den gemeinschaftlichen Aufsatz, von welchem der Zug nach dem Schornstein weiter geführt ist. Dass diese Oefen so zweckentsprechend sind, liegt natürlich in der grossen Heizfläche, indem ein Ofen gegen 125 Quadratfuss in sich fasst, die Heizfläche der Ofenmauer mit eingerechnet, ausser derjenigen, welche noch durch die abziehenden Rohre gewonnen wird. Ein rechteckiger Ofen, denselben äusseren Raum, also die Zwischenräume der Rohre unter sich, mitgerechnet, würde nur 90 Quadratfuss Heizfläche geben. Diese Oefen werden mit Anthracit oder Steinkohlen geheizt, und erwärmen vier derselben die Montirwerkstatt, welche zehn Maschinen aufnimmt, vollständig. Im Locomotivschuppen, der die Grösse zur Aufnahme von zwölf Maschinen hat, sind ebenfalls nur vier solche Oefen aufgestellt, die genügende Wärme liefern. In ähnlicher Weise hat Schneider im Locomotivschuppen in Taganrog einen Sandtrockenofen angelegt; nur liegen hierbei die Rohre, deren Anzahl hier drei beträgt, horizontal, so dass dieselben auf einer Unterlage von Backsteinen ruhen, die gleichzeitig zur Aufnahme des zu trocknenden Sandes dient. Die Muffen sind im Ofen mit eingemauert und liegen so hoch, dass die Kohlen dieselben nicht berühren können, also nur die Flamme sie erreichen kann. Der Sand wird vollständig geglüht, und ist sonach für die Verwendung als Streusand in die Locomotivsandkästen vorzüglich.

1) R. Schneider, Organ für Fortschritte des Eisenbahnwesens 1872 p. 186; Deutsche Industriezeit. 1872 p. 467.

H. Fischer[1]) (in Hannover) beschreibt einige neuere Luftheizungsöfen, namentlich die von Cordes und die von Reinhardt. Wir verweisen auf die mit Abbildungen versehene Abhandlung.

H. Meidinger[2]) theilt seine Meinung über Zugstörung in gemeinsamen Kaminen mit. Zur Demonstration dieser Zugstörung wurde ein Zugapparat construirt, welcher von den Spänglern Schlebach und Sohn in Carlsruhe für 3 Thlr. zu haben ist.

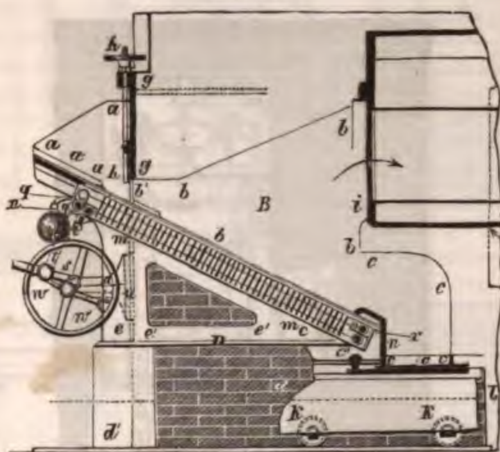
Ueber die Anlage von Schornsteinen bei feststehenden Dampfkesseln hat die Königl. bayerische Regierung (1872) folgende Vorschriften erlassen: Die Schornsteinröhre zum Abführen des Rauches kann sowohl in Mauerwerk, als auch in Eisen ausgeführt werden. Im ersteren Falle kann die Röhre in den Wänden eines Gebäudes eingebunden sein oder ganz frei ohne Verband mit den Wänden innerhalb oder ausserhalb des Gebäudes ausgeführt werden; die Wandungen müssen aber eine der Lage und Höhe der Schornsteinröhre angemessene Stärke bekommen. Im zweiten Fall muss um die Röhre, insofern die Aufstellung innerhalb des Gebäudes und in der Nähe feuerfangender Gegenstände erfolgt, eine Verkleidung von Mauersteinen bis zur Höhe des Dachfirstes in einer der Höhe angemessenen Stärke aufgeführt und eine Luftschicht von mindestens 8,75 Centimeter zwischen der Röhre und ihrer Umfassung belassen werden. In beiden Fällen müssen bei der Ausführung innerhalb eines Gebäudes Holzwerk oder feuerfangende Gegenstände mindestens 0,29 Meter weit von den äusseren Wänden der Schornsteinröhre entfernt bleiben und mit einem feuerabhaltenden Ueberzuge (z. B. aus einer Mengung von Lehm, Kalk oder Kälberhaaren mit einem zur Befestigung dar-

[redacted]

Heizers, weil er zwar eine leichtere Arbeit hat, aber nicht so lange Pausen eintreten lassen darf, wie bei einem Treppenroste.

J. Zeh[1]) construirte eine rauchverzehrende Feuerung. Dieselbe enthält einen beweglichen Rost, dessen Neigung gegen die Feuerbrücke zu bedeutend geringer ist, als der Abrutschungswinkel der Kleinkohle, für welche er sich besonders eignet. Die Roststäbe liegen nach der Quere (bei neueren Constructionen auch nach der Länge), wodurch ihre Längendimension kleiner ausfällt, und werden in einer dazu normalen Richtung bewegt. Diese Bewegung geschieht auf zweierlei Weise: entweder erhalten nur die Längen-

Fig. 86.

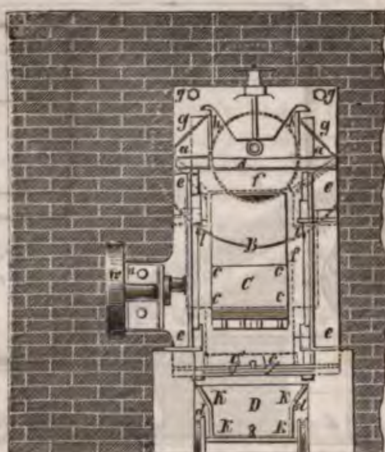


barren, auf welchen die Roststäbe aufliegen, eine hin und hergehende Bewegung, oder es wird den Roststäben selbst eine kleine hin und her gehende Drehbewegung ertheilt, während ihr Auflager fest und unbeweglich bleibt. In beiden Fällen kann diese Bewegung von der Dampfmaschine aus mittelst einer Heizschraube, bei kleinerer oder grösserer zu variirenden Uebersetzung, oder auch durch den Heizer selbst mittelst eines Handhebels geschehen. Es ist übrigens Vorsorge getroffen, die Bewegungswiderstände nach Thunlichkeit herab zu mindern, indem namentlich die beweglichen Stützen und Längsbarren auf Schneiden gelagert sind; diese letzteren sind auch, um sie vor Erhitzung zu wahren, ziemlich tief unterhalb der Roststäbe angebracht. Die Beschickung des Rostes geschieht durch einen ganz vorn am Apparat angebrachten Kohlenbehälter mit zum Verändern eingerichteter Zuführungsspalte, nach Maassgabe der gewünschten Höhe der Brennstoffschicht, in regelmässiger und stetiger Weise. Eine Bedingung ist bei dem Zeh'schen Roste, dass nur mit bedeutend zerkleinertem Brennstoff, oder mit Kleinkohle geheizt wird, welche dann auch durch die angegebene

1) Zeh, Bayer. Industrie- u. Gewerbebl. 1872 August p. 218; Polyt. Centralbl. 1872 p. 1249.

Art der Bewegung der Roststäbe continuirlich weiter geschoben wird. Die sich bildende Schlacke wird in einer, an die tiefste Stelle des Rostes sich anschliessenden Schlackenkammer aufgefangen. Aus den Fig. 86—92 der bezüglichen Abbildungen ist die Construction des beweglichen Rostes ersichtlich, und zwar ist: Fig. 86. Die Anbringung des Rostes bei einem Dampfkessel. Fig. 87. Vordere Ansicht von Fig 86. Fig. 88. Ein Theil von Fig. 86, vierfache Grösse, die untere Hälfte zeigt den Rost für sich. Fig. 88. Obere Ansicht von Fig. 89. Fig. 90. Veränderte Form von Roststäben. Fig. 91. Zwischenträger. Fig. 92. Werkzeuge zur Bedienung des Rostes

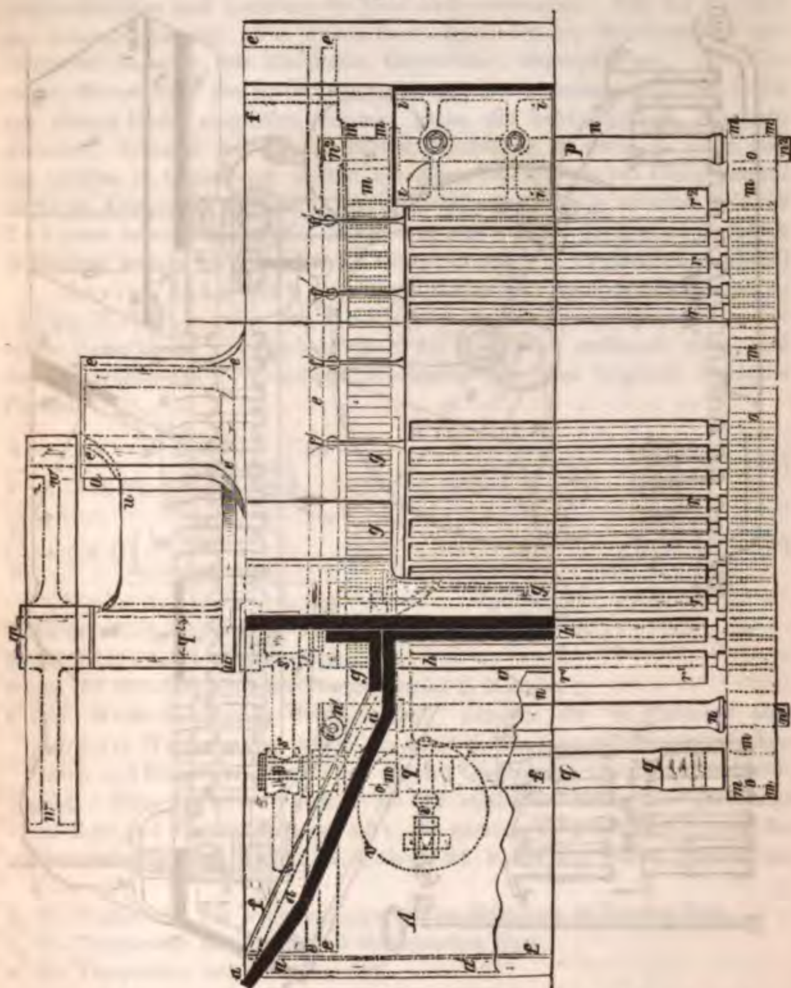
Fig. 87.



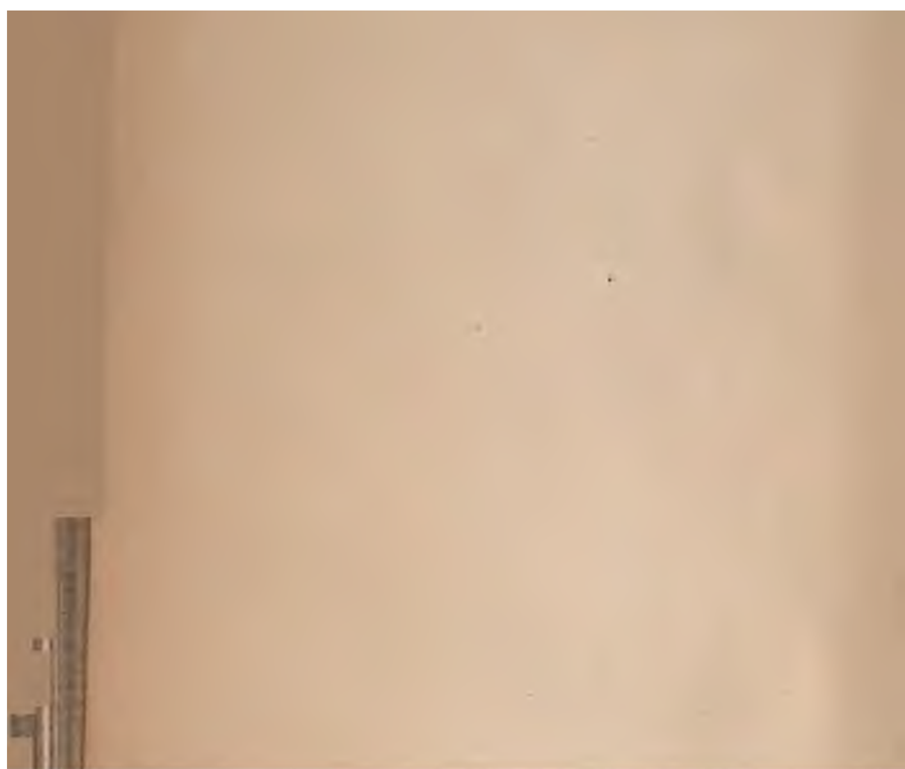
Zeh's beweglicher Rost besteht demnach aus folgenden Haupttheilen: 1) der Rostfläche, 2) den Bewegungstheilen, 3) dem Herdgestell, 4) dem Kohlenbehälter, 5) dem Schlackenraum. Die Rostfläche ist aus den Theilen *r*, *m*, *n*, *o*, *p* zusammengesetzt und in Fig. 91 und 92 in grösserem Massstabe gezeichnet. Die Roststäbe *r* sind in die unbeweglichen Stangen *m* (Fig. 91, 92) gelagert und werden gleichzeitig durch die Stangen *o* (Fig. 89 und 90) bewegt; die Bewegung der Roststäbe *r* ist pendelartig und continuirlich, wie aus den Bewegungstheilen ersichtlich ist. Die Rostfläche für sich ist in der unteren Hälfte von Fig. 90 versinnlicht, und es sind hier einige Roststäbe weggelassen. Die vorstehenden Zapfen n^1, n^2 von *n* dienen dazu, die Rostfläche mit *e*, oder dem Herde zu verbinden, und es kommen hierbei die Zapfen n' in die Oeffnung e^3 zu liegen, wo dieselben von der Stellschraube *l* festgehalten werden, und die Zapfen n^2 kommen in den Schlitz e^2, wo dieselben nach der Längenrichtung des Rostes nicht begränzt sind, damit sich die Stangen *m* oder der Rostrahmen frei ausdehnen können. Beim Abnehmen der Rostfläche wird die Verbindung mit den Bewegungstheilen aufgehoben, die Stellschrauben *l* nachgelassen und die Roststäbe vorgezogen, wobei die Zapfen n' aus der Oeffnung e^3 heraus-

treten und die Zapfen n^2 aus dem Schlitze e^2 auf die Führungsleiste e^1 zu liegen kommen, und es kann dann die Rostfläche vorgezogen werden. Die Roststäbe r sind, wenn querliegend, mit Ausnahme der beiden Endstäbe einander gleich und auch gleich weit gelagert. Die Luftspalten sind daher einander gleich; wenn die Luftspalten ungleich weit gemacht werden sollen,

Fig. 89.



so zwar, dass dieselben am oberen Theile eng und nach rückwärts zu weiter werden sollen, damit am oberen Theile der Rostfläche Roststäbe nicht vom Feuer beleuchtet sind; sind die letzten Roststäbe beleuchtet und nicht mit ausgebrannten Theilen bedeckt, so sind die Bewegungen zu viel oder die Kohlen-



Bedienung ist einfach und bequem. Die grosse Anstrengung, welche bei der gewöhnlichen Anlage mit dem Zuwerfen der Kohle in grosse Feuerräume verbunden ist, fällt weg, indem der Brennstoff nur von aussen in den Füllraum gelegt wird, und jene qualvolle Hitze, welche die Heizer bei dem Oeffnen der Feuerthüren, namentlich im heissen Sommer, und besonders in den engen Schiffsräumen auszustehen haben, kommt nicht vor. Das gleichförmige ruhige Fortschreiten der Kohle verhindert das Mitreissen feiner Kohlentheilchen und, nachdem die Gase auch verbrennen, fällt das Rauchen der Schornsteine weg. Für diesen Rost eignen sich nur Brennstoffe im zerkleinerten Zustande, wie Kleinkohle, Gerberlohe, Sägespäne etc. Die Versuche, die von Seite des niederösterreichischen Gewerbevereins im Jahre 1865 mit diesem Roste ausgeführt wurden, haben die befriedigensten Resultate geliefert; derselbe war in der letzten Ausstellung zu Paris zu sehen und hat seitdem in Oesterreich sowohl bei Zimmer-Oefen als bei Dampfkesseln vielfache Anwendung gefunden. (Auch in München kam in neuester Zeit ein Zeh'scher beweglicher Rost in Anwendung und zwar in der Actienlederfabrik in Giesing, worauf wir Alle, die sich hierfür interessiren, aufmerksam machen.)

Gustav Schmidt[1]) (in Prag) stellte eine neue Kesselfeuerungs-Formel auf. Zur Bestimmung der Wassermenge, welche in einem Dampfkessel pro Flächeneinheit der Heizfläche verdampft wird, und des entsprechenden Brennmaterialverbrauches hat man folgende bekannte Formeln:

$$\frac{S}{F} = \frac{k\,(t_1 - t_2)}{600 \log. \text{nat.} \left(\frac{t_1 - w}{t_2 - w}\right)} = \frac{k\,(t_1 - t_2)}{1381 \log. \text{vulg.} \left(\frac{t_1 - w}{t_2 - w}\right)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

$$\frac{S}{B} = 0{,}9\,\zeta \left(\frac{t_1 - t_2}{t_1}\right) \frac{H}{600} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Hierbei bedeutet:

S die stündlich verdampfte Wassermenge in Kilogr.,

F die Heizfläche in Quadratmetern,

B das pro Stunde verbrannte Brennmaterial in Kilogr.,

k den Wärmedurchgangs-Coëfficienten, nämlich die in Calorien ausgedrückte Wärmemenge, welche für je 1° C. Temperaturdifferenz zwischen Gasen und Kesselwasser stündlich durch 1 Quadratmet. Heizfläche hindurchgeht. Nach Redtenbacher ist für stationäre Kessel mit Rücksicht auf Russ und Kesselstein k = 23; für ganz gereinigte Kessel, sowie für Locomotivfeuerung nimmt G. Schmidt k um die Hälfte grösser an, k = 34,5.

t_1 die Temperatur der Verbrennungsgase im Heizraum in Graden Cels.,

t_2 die Temperatur der den Kessel verlassenden Gase,

w die Temperatur des Kesselwassers,

---

1) G. Schmidt, Mittheilungen der Architekten- und Ingenieure für Böhmen 1872 VII Heft 2; Dingl. Journ. CCVI p. 114; Deutsche Industriezeit. 1872 p. 413.

H die Heizkraft des Brennmaterials,
für mittlere Steinkohle H = 6300 Cal.,
für Klarkohle H = 4200,

ζH die wirklich am Rost entwickelte Wärmemenge; ζ ist je nach Rostconstruction und Bedienung zu 0,75—0,95, durchschnittlich zu 0,9 anzunehmen.

Der Factor 0,9 in der Formel (2) rührt davon her, dass nur etwa 0,9 der von den Gasen abgegebenen Wärmemenge auf das Wasser übertragen wird und 0,1 derselben durch Ausstrahlung verloren geht.

Diese Formeln sind für den praktischen Gebrauch insofern unbequem, als es sehr umständlich ist, aus denselben die verschiedenen zusammengehörigen Temperaturen und die zugehörigen Werthe von $\frac{S}{B}$ (Dampfmenge pro 1 Kilo Brennstoff) und $\frac{B}{F}$ (Brennmaterialverbrauch pro 1 Quadratmeter Heizfläche) abzuleiten, wenn ein bestimmtes Verhältniss $\frac{S}{F}$ (stündliche Dampfmenge pro 1 Quadratm. Heizfläche) gegeben ist.

Man kann sich aber mit einer für den praktischen Gebrauch genügenden Genauigkeit statt der logarithmischen Formel (1) der folgenden bedienen:

$$\frac{S}{F} = 0{,}029\,k\left[4{,}5 + 3a + (1{,}36 + 0{,}2a)\left(\frac{t_1 - w}{100}\right)\right] \quad (3)$$

und aus (2): $\frac{S}{B} = 5{,}67 \left(\frac{t_1 - t_2}{t_1}\right)$ . . . . (6)

endlich $\frac{B}{F} = \frac{\left(\frac{S}{F}\right)}{\left(\frac{S}{B}\right)} = \frac{20}{5{,}67 \left(\frac{t_1 - t_2}{t_1}\right)} = 3{,}53 \left(\frac{t_1}{t_1 - t_2}\right)$. (7)

Setzt man nun

$t_2 =$	300	350	400	450	500,	so folgt
$a =$	1,478	1,978	2,477	2,978	3,478	
$\frac{t_1 - w}{100} =$	12,725	11,145	9,736	8,471	7,330	
$t_1 =$	1425	1267	1126	999	885	
$\frac{S}{B} =$	4,47	4,10	3,65	3,12	2,47	
$\frac{B}{F} =$	4,47	4,87	5,60	6,42	8,11	

während die logarithmische Formel (2) zu den Resultaten führt

$t_1 =$	1409	1227	1091	981	891
$\frac{S}{B} =$	4,46	4,05	3,50	3,06	2,49
$\frac{B}{F} =$	4,48	4,94	5,58	6,61	8,05

Für den praktischen Gebrauch ist die Uebereinstimmung eine ganz genügende, und man erkennt, dass eine gegebene Maschine durch einen gegebenen Kessel in sehr verschiedener Weise bedient werden kann, entweder mit hoher Anfangs- und mässiger Endtemperatur oder mit geringerer Anfangs und höherer Endtemperatur, ersteres bei zweckmässigem Rost und thunlichst kleiner Luftmenge, letzteres bei schlechterm oder ungeschickt gehandhabtem Rost und grösserer Luftmenge, wonach auch das Verhältniss $\frac{S}{B}$ = sehr verschieden und in letzterm Fall natürlich ungünstiger wird.

Für mittlere Steinkohle mit H = 6300 würde in obigen Fällen

$\frac{S}{B} = 6{,}70 \quad 6{,}15 \quad 5{,}48 \quad 4{,}68 \quad 3{,}70$ sein.

Höhere Werthe von $\frac{S}{B}$ können nur erzielt werden, wenn die Kesselfläche F im Verhältniss zur Dampfmenge S grösser oder $\frac{S}{F}$ kleiner ist, also der Kessel nicht forçirt wird, wodurch die Endtemperatur t_2 auf 200 und mittelst Anwendung von Gegenstrom und Vorwärmer noch weiter auch auf 160° C. herabgebracht werden kann.

Es mag hier auch ersichtlich gemacht werden, dass man mit einer recht schlechten Heizung ohne alle Rauchverzehrung, also mit qualmenden Schorn-

steinen, doch auch ein sehr günstiges ökonomisches Resultat erzielen kann, wie diess in Elsass und auch in Prag der Fall ist.

Es sei für einen gewöhnlichen stationären mit mittlerer Steinkohle geheizten Dampfkessel mit 4 Atmosphären Ueberdruck die Anfangstemperatur t_1 nur = 8000, die Endtemperatur t_2 = 1800, und mittelst Röhrenvorwärmer eine Essentemperatur von 160^0 erzielt. Hierdurch kommt das Speisewasser nicht nur mit 53^0, sondern wohl schon mit 103^0 C. in den Kessel und es ändert sich hierdurch die Zahl 600 der Formel (1) in 550.

Mit $t_1 = 800$, $t_2 = 180$, $w = 150$, $k = 23$ giebt die so corrigirte Formel (1)

$$\frac{S}{F} = \frac{k\,(t_1 - t_2)}{1266 \text{ log. vulg.} \left(\frac{t_1 - w}{t_2 - w}\right)} = \frac{t_1 - t_2}{55 \text{ log. vulg.} \left(\frac{t_1 - w}{t_2 - w}\right)} = \frac{620}{73{,}47} = 8{,}44.$$

Hat der Kessel eine grosse Woolf'sche Maschine von N Pferdekraft zu bedienen, welche bei reichlicher Condensation nur 11 Kilo (gewöhnlich 13 Kilo) Dampf pro Pferd und Stunde benöthigt, so ist $\frac{S}{N} = 11$ und wenn der Kessel, wie im Elsass üblich, 1,3 Quadratmeter Heizfläche pro Pferdekraft hat, also $\frac{F}{N} = 1{,}3$ ist, so folgt aus diesen beiden Daten

$$\frac{S}{F} = \frac{11}{1{,}3} = 8{,}46$$

[redacted]

und für $k = 23$, $\zeta = 0{,}9$, $H = 6300$

$$\left(\frac{B}{F}\right)_{min.} = 0{,}00451\,(t_1 - w) \quad . \quad . \quad (11)$$

Auch aus der Näherungsformel (3) lässt sich dieses Verhältniss bestimmen. Wird nämlich $a = \frac{t_2 - w}{100}$, $b = \frac{4{,}5 + 3a}{1{,}36 + 0{,}2\,a}$, $c = 10\sqrt{\frac{a+b}{t_2}}$ und $C = \frac{58}{3} \cdot \frac{k}{\zeta H}\,(1{,}36 + 0{,}2a)$ gesetzt, so ist $t_1 = t_2\,(1 + c)$ und $\left(\frac{B}{F}\right)_{min.} = C \cdot \frac{t_2}{100}\,(1 + c)^2$. Wegen der Ableitung dieser Formel müssen wir auf die angeführte Quelle verweisen. Es ist z. B. für $k = 23$, $\zeta = 0{,}9$, $H = 6300$

$$C = 0{,}0784\,(1{,}36 + 0{,}2a)$$

und für $t_2 = 500$, $w = 152{,}2$ folgt dann

$$a = 3{,}478,\ b = 7{,}265,\ c = 1{,}466,\ C = 0{,}1611,$$

$$t_1 = 1233 \text{ und } \left(\frac{B}{F}\right)_{min.} = 0{,}8055\,.\,2{,}466^2 = 4{,}90,$$

während die genannten Werthe nach der logarithmischen Formel sich mit $t_1 = 1242$ und $\left(\frac{B}{F}\right)_{min.} = 4{,}46$ ergeben.

Endtemperatur bei Forcirung des Kessels.

Bei frisch geputzten Kesseln, welche mit Gegenstrom eingemauert, mit kaltem Wasser gespeist und bei offenem Mannloch geheizt werden, beträgt die pro Qdtmtr. und Stunde verdampfte Speisewassermenge erfahrungsmässig 17—34 Kilo, je nachdem nämlich der Kessel mehr oder weniger forcirt wird. Bei solchen Kesseln ist aber etwa das letzte Sechstheil der Heizfläche als blosser Vorwärmer anzusehen und im Sinne der angeführten Formeln nicht mitzurechnen. Auf die mit gehörig vorgewärmtem Wasser bediente Kesselfläche entfallen daher beiläufig 20—40 Kilo Speisewasser pro Qdtmtr. und Stunde. Man kann nun fragen: Wie gross ist die Endtemperatur t_2 der Gase an der wirksamen Kesselfläche für verschiedene Anfangstemperatur und für verschiedene Grade der Forcirung. Setzt man

$$k = 34{,}5, \quad w = 100, \text{ so ist}$$

$$\frac{S}{F} = 4{,}5 + 3a + (1{,}36 + 0{,}2a)\left(\frac{t_1}{100} - 1\right)$$

oder

$$t_2 = 100\,(a + 1)$$

$$a = \frac{t_2}{100} - 1.$$

Die nachstehende Tafel giebt die Werthe von t_2 für verschiedene Werthe von t_1 und $\frac{S}{F}$.

[redacted]

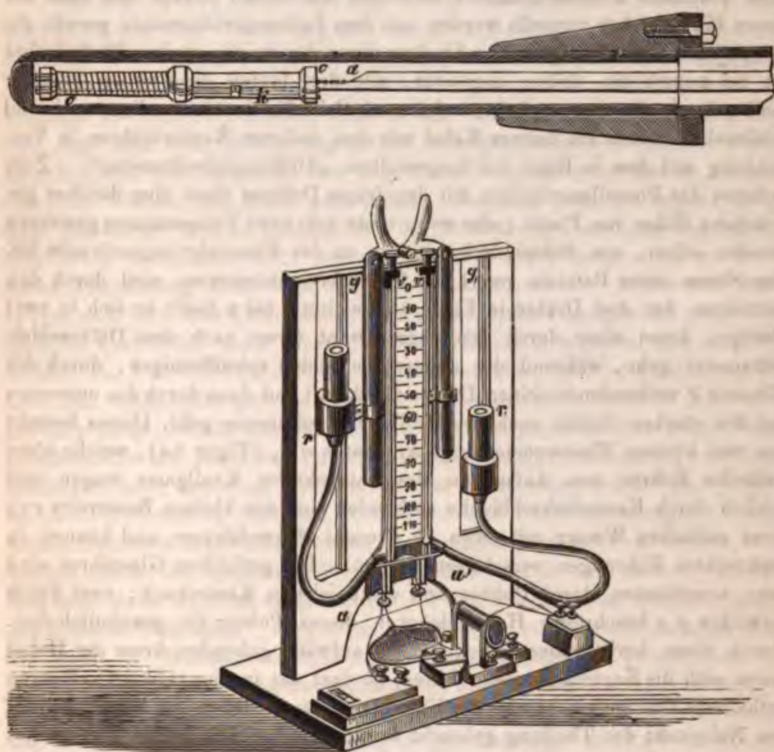
Tafel für die Werthe von t_2.

t_1 =	$\frac{S}{F}$ = 20	25	30	35	40
800	236	350	463	577	691
900	200	309	418	527	635
1000	168	272	376	480	585
1100	—	233	338	438	538
1200	—	207	303	400	495
1300	—	177	270	363	455
1400	—	—	240	329	418
1500	—	—	211	298	384

Aus dieser Tabelle ist sehr deutlich zu ersehen, dass die Forcirung des Kessels mittelst eines Rostes, der 1400—1500° Temperatur zulässt (wie der Bolzano-Rost[1]), durchaus keinen grossen Wärmeverlust durch die abziehenden Gase zur Folge hat, während schon eine mässige Forcirung bei einem Planrost mit $t_1 = 900$ bis auf $\frac{S}{F} = 31$ Kilo schon auf die Temperatur $t_2 = 450$ führt, daher nur die Hälfte der am Rost entwickelten Wärmemenge nutzbar gemacht wird. Mittelst der logarithmischen Formel wäre [redacted]

galvanischen Leitungswiderstands eines Platindrahtes. Beim Tiefenthermometer handelte es sich darum, Temperaturen an Orten zu messen, welche mit einem gewöhnlichen Thermometer nicht zu erreichen waren, aber Temperaturen, die ihrer Höhe nach an einem gewöhnlichen Quecksilberthermometer bequem messbar gewesen wären. Es wurden deshalb zwei gleiche Drahtspiralen verwendet, deren eine an einem Senkblei angebracht, deren andere in ein kleines Wasserbad gelegt wird und welche durch genügend lange Leitungsdrähte mit

Fig. 93 und 94.



der als „Wheatstone'sche Brücke“ bekannten Vorrichtung zur Vergleichung ihres Leitungswiderstandes verbunden sind. Es lässt sich dann die Temperatur des Wasserbades durch künstliches Erwärmen oder Abkühlen so reguliren, dass beide Spiralen gleichen Leitungswiderstand zeigen, und da das der Fall ist, wenn beide Spiralen gleiche Temperatur haben, so giebt ein in das Wasserbad gesenktes Thermometer auch die Temperatur der am Senkblei angebrachten Spirale an. Für hohe Temperaturen kann man nicht auf diese Weise verfahren; es muss dann eine wirkliche Messung des Leitungswiderstandes der

Drahtspirale vorgenommen und aus dieser die Temperatur berechnet werden. Die Einrichtung, welche Siemens anwendet, um die Messung möglichst einfach und sicher auszuführen, ist die folgende: Ein kleiner Cylinder von hartgebranntem Porzellan, *c c* (Figur 93) ist mit drei vorstehenden Rippen, einer doppelten Längsdurchbohrung und auf der Hälfte seiner Länge mit einer zweigängig schraubenförmigen Rinne versehen. Durch die Längsdurchbohrungen gehen zwei dicke Platindrähte, an deren Enden feine Platindrähte angesetzt sind, welche in den Schraubenrinnen eingelegt und dann an dem glatten Theile des Porcellancylinders parallel neben einander hingeführt sind. Eine platinene Klemmschraube *k* verbindet die beiden Drähte und kann auf ihnen hin oder her verstellt werden, um dem Leitungswiderstande gerade die gewünschte Grösse zu geben. An dem einen der beiden starken Platindrähte ist bei a noch ein dritter angesetzt, alle drei laufen dann neben einander isolirt durch ein eisernes Rohr, welches als Griff für das Ganze dient und sind schliesslich durch ein dünnes Kabel mit drei isolirten Kupferdrähten in Verbindung mit dem in Figur 94 dargestellten „Differentialvoltameter“. Zum Schutze des Porcellancylinders mit den feinen Drähten dient eine darüber geschobene Hülse von Platin (oder wenn nicht sehr hohe Temperaturen gemessen werden sollen, von Schmiedeeisen), die an das Eisenrohr angeschraubt ist. Der Strom einer Batterie von 4 bis 6 Kupferzinkelementen wird durch den mittelsten der drei Drähte in Figur 93 geleitet; bei a theilt er sich in zwei Zweige, deren einer durch den obern Draht direct nach dem Differential- [redacted]

widerstand der Metalle bei verschiedenen Temperaturen $Rt = R_0 (1 + x t + y t^2)$ von Siemens als unzureichend gefunden und von ihm durch die Formel $Rt = \alpha T^{1/2} + \beta T + \gamma$ ersetzt worden ist, in der T die absoluten Temperaturen, α, β, γ, Erfahrungs-Grössen bezeichnen.) Die grosse Wichtigkeit eines Pyrometers für viele technische Zwecke ist — trotz der gegentheiligen Ansicht von C. Schinz[1]) — selbstverständlich, dass aber das Siemens'sche Instrument wirklich practisch verwendbar ist, haben vielfache Verwendungen (in Windöfen, in Eisenwerken, in Locomobil-Feuerbüchsen und dergl.) zur Genüge dargethan.

H. Deville[2]) stellte Versuche an über das Messen hoher Temperatur und über die Temperatur der Sonne. Bei Betrachtungen über die Wärmeverhältnisse der Sonne spricht man meist von sehr hohen Temperaturen. Man bedient sich dabei so grosser und wieder auch so von einander abweichender Zahlen, dass es der Verf. für passend hält, sich über das, was man über diesen Gegenstand vom physikalisch-chemischen Standpunkte weiss, auszusprechen. Der Begriff der Temperatur ist aus der Empfindung für Wärme und Kälte entstanden. Nachdem man beobachtet hatte, dass die Körper sich im Allgemeinen bei Erwärmung ausdehnen und bei der Abkühlung zusammenziehen, bediente man sich der Flüssigkeiten, um durch deren Ausdehnung Temperaturdifferenzen auszudrücken. Allein man überzeugte sich bald, dass Thermometer mit verschiedenen Flüssigkeiten unter sonst gleichen Umständen doch nicht dieselbe Temperatur ergaben, und adoptirte deshalb das Luftthermometer, weil man annahm, dass die Ausdehnung der Luft eine vollkommen gleichmässige sei. Diese Annahme involvirt indess eine petitio principii, welche noch immer nicht aus den physikalischen Lehrbüchern verschwunden ist. Denn man vermag eine gleichmässige Ausdehnung weder auszudrücken unter Benutung des Begriffes der Temperatur, welche man ja eben durch die Ausdehnung bestimmt, noch indem man von Wärmemengen ausgeht, welche ihrerseits durch eine Function der Temperatur ausgedrückt werden, noch endlich durch die specifische Wärme, welche von dieser Function abhängt. Man muss daher zu einer mathematischen Vorstellung greifen und diese durch das Experiment prüfen. Man nimmt an, dass in einem vollkommenen Gase die Arbeit der Wärme ausschliesslich lebendige Kraft, oder Temperatur, und äussere Arbeit, oder Ausdehnung, erzeugte: das Volumen eines vollkommenen Gases wächst proportional mit der Zunahme dieser unbekannten Ursache, welche man Wärme nennt: Die Ausdehnung ist gleichmässig. Die Luft ist ein vollkommenes Gas; dies drückt man aus, indem man sagt, ihr Ausdehnungscoëfficient und ihre specifische Wärme sind nahezu constant und unabhängig von der Temperatur, und deshalb eben bedient man sich ihrer als Thermometer.

In jedem Falle muss diese thermometrische Substanz einer Prüfung unterworfen werden, und wenn dieselbe auch bei nicht allzu grosser Entfernung von 0^0 genügende Resultate giebt, so kann man doch sagen, dass die Bestätigung der obigen Annahme für höhere Temperaturen vollständig fehlt.

1) Jahresbericht 1870 p. 810.
2) H. Deville, Compt. rend. LXXIV p. 145; Dingl. Journ. CCIV p. 33; Chem. Centralbl. 1872 p. 105.

[redacted]

Ausserhalb der engen Grenzen, innerhalb deren sich vorliegende Versuche bewegen, ist es unmöglich, sich eine rationelle Vorstellung von Temperaturen zu machen, die in Luftvolumen ausgedrückt sind, und anders können diese nicht ausgedrückt werden. Denn wenn sich auch die Luft für solche thermometrische Bestimmungen nicht als ungeeignet erweist, so fehlt es doch vollständig an Gefässen, um sie einzuschliessen. Troost und der Verf. haben gezeigt, dass die für solche Zwecke sich am besten eignenden Metalle schon bei Temperaturen für Gase, die in Vergleich mit den für die Sonne angenommenen sehr niedrig sind, durchdringlich werden. Die Versuche Graham's über die Permeabilität des Platins und des Eisens, welche Graham noch auf das Palladium, das Kupfer und andere Metalle ausgedehnt hat, machen es unmöglich, für Pyrometer einen metallischen Gasbehälter anzuwenden. Das Porcellan allein erscheint passend, aber nur, wenn es mit besonderen Vorsichtsmaassregeln hergestellt ist und man die Geschicklichkeit gewinnt, es mit dem Glaslöthrohre so zuzuschmelzen, wie man Glasröhren vor der Lampe schliesst. Unter diesen Bedingungen haben die Genannten bestimmt, dass sich die Luft bis 1554^{0} ausdehnt. Aber weiss man, ob sie sich oberhalb dieses Punktes durch die Wärme auch noch ausdehnt? Es existirt hierüber kein entscheidender Versuch und da das Porcellan bei jener Temperatur zu erweichen beginnt, so sind wir beim gegenwärtigen Stande der Wissenschaft durchaus nicht in der Lage, den Beweis zu liefern, dass die Luft sich oberhalb 1554^{0} noch ausdehnt. Verf. will diese Erwägung nur [redacted]

Bevor man die Erscheinnng der Dissociation kannte, berechnete man die Verbindungstemperaturen der Körper, indem man die Verbindungswärme der Elemente durch das Gewicht und die spec. Wärme der Verbindung dividirte. Man gelangte so durch Erwägungen, die lange Zeit massgebend gewesen sind, zu sehr beträchtlichen Zahlen und fand z. B. für die Verbrennungswärme des Wasserstoffes 6800°. Nachdem Debray und der Verf. durch sichere pyrometrische Methoden gezeigt hatten, dass diese Temperatur nur etwa 2500° sein könnte, hätte man daraus nur schliessen können, dass sich die spec. Wärme des Wasserdampfes in ganz unvorhergesehener Weise und in ausserordentlichem Verhältnisse mit der Temperatur ändere. Glücklicher Weise kannte man schon damals die wahre Ursache der Erscheinung und jene verhältnissmässig niedere Temperatur bewies nur, dass das Wasser zur Hälfte in der Löthrohrflamme dissociirt ist und dass die Tension der Dissociation sich etwa halb so gross stellt als die Tension der umgebenden Luft. Hier liegt also ein Fall vor, dass Schlussfolgerungen, die auf sehr annehmbaren Voraussetzungen ruhten, doch Zahlen in die Wissenschaft eingeführt haben, welche jetzt durch dass Experiment widerlegt worden sind, und dieses Beispiel muss in Bezug auf die Aufstellung von Zahlenwerthen, welche sich weit von der experimentellen Basis entfernen, zur Vorsicht mahnen.

Die Unsicherheit nimmt aber noch zu, wenn man versucht, sich Rechenschaft von der Ursache zu geben, durch welche jene hohen Temperaturen erzeugt werden, indem man die durch die Ausdehnung gemessenen Temperaturen mit den Wärmemengen vergleicht, welche durch die chemische Verbindung z. B. durch die Verbrennung von Wasserstoffgas an der Oberfläche der Sonne entwickelt werden. Der Verf. nimmt die Hypothese an, welche die Ursache der Verbindungswärme in der Aufhebung der Bewegung der Moleküle, die sich bei ihrer Vereinigung auf einander stürzen erblickt. Das Auftreten von lebendiger Kraft bei der chemischen Verbindung wird auf mancherlei Weise erkannt: sie ertheilt dem Aether Schwingungen von sehr verschiedener Geschwindigkeit, so dass dadurch Lichtstrahlen, Wärmestrahlen, chemische Strahlen u. s. w. entstehen, deren Wellenlängen unter einander sehr verschieden sind. Nur eine einzige Gattung dieser Strahlen, die Wärmestrahlen, kann das Volumen der thermometrischen Substanz verändern. Die anderen Strahlen dagegen üben keinen Einfluss darauf und es wird erlaubt sein, anzunehmen, dass von einem gewissen Momente an, wenn die Temperatur des zusammengesetzten Körpers eine gewisse Höhe erreicht hat, die Lichtschwingungen und chemischen Schwingungen die einzigen Produkte der Verbrennungsarbeit sind und dass durch sie allein die Transformation der verschwundenen Molecularbewegung manifestirt wird. Diese Idee lässt sich vielleicht noch anschaulicher machen. Man denke sich eine Dampfmaschine, die auf einer ungenügenden Grundlage in einem Gebäude aufgestellt ist, dessen Balken beweglich sind, so dass die Bewegung der Dampfmaschine ein allgemeines Erzittern und eine beträchtliche Vibration aller Träger erzeugt. Steigert man allmälig den Druck des in den Cylinder eintretenden Dampfes, so ist es möglich, dass in einem gewissen Zeitpunkte die Geschwindigkeit des Schwungrades oder die Arbeit der Maschine nicht mehr zunimmt, sondern dass

lebendige Kraft, welche durch die Schwingungen des Fundamentes und des Gebäudes vernichtet wird, fast die ganze Wärme, die man oberhalb einer gewissen Grenze aufwendet, absorbirt. Es kann daher auch eine gewisse Temperatur geben, welche man durch den Act der chemischen Verbindung nicht mehr steigern kann, oder mit anderen Worten die Temperaturzunahme kann möglichen Falles keine unbegrenzte sein. Es ist daher wenigstens klug, nicht solche Temperaturen anzunehmen, welche sich in so ausserordentlicher Weise von den uns bekannten entfernen. Es scheint indess geeignet, die Grenzen zu bestimmen, innerhalb deren die Messung der Temperaturen durch Zusammendrückung der Luft in Folge ihrer Erwärmung möglich ist. Es ist klar, dass Metallhüllen zu diesem Zwecke ebenso ungeeignet sind, wie für die Untersuchung der Ausdehnung, und dass Gefässe von Porcellan der Einwirkung des Feuers weniger widerstehen, wenn sie von Innen heraus einen starken Druck auszuhalten haben, als wenn der Druck von Innen und Aussen beinahe gleich gross ist. Aber man kann in einem sehr widerstandsfähigen Eudiometer eine lebhafte, fast momentane Verbrennung ausführen und durch Gewichte, die man auf ein Ventil setzt, den Maximaldruck der Gase, z. B. von Wasserstoff im Innern, messen. Dies hat bereits Bunsen gethan und ist durch solche Versuche dazu gelangt, die Verbrennungstemperatur des Wasserstoffes auf 2800^0 festzustellen. Wenn die Dissociation des Wassers und anderer Substanzen nicht bekannt gewesen wäre, so hätte Bunsen natürlicher Weise nicht dazu kommen können, aus dem verhältnissmässig niedrigen Drucke von 10 Atmosphären, den er in seinem Eudiometer beobachtete,

kann. Wie weit sind wir von der Erreichung einer solchen Grenze entfernt! Wenn man also von excessiven Temperaturen und deren Messung spricht, so heisst dies, eine unbegrenzte Ausdehnbarkeit oder Zusammendrückbarkeit der Gase durch die Wärme, oder aber eine unbegrenzte Temperatursteigerung durch die chemische Verbindung annehmen, für welche Annahme der Beweis gänzlich fehlt.

Zündrequisiten.

H. G. Boston[1]) liess sich folgende Zündmischung für Cigarren (für England) patentiren. Das Ende der Cigarre oder Cigarette wird mit einer Composition belegt, die gegen eine chemisch präparirte Fläche gerieben, sich entzündet. Die Composition wird in zwei Schichten aufgetragen. Die erste besteht aus 22 Theilen Salpeter, 3 chlorsaurem Kali, 2 Gyps, 2 Kreide, 6 Holzsägemehl, 18 Holzkohle und 10 Gummi, das Ganze mit so viel Wasser angerührt, um einen Teig zu bilden, wird aufgestrichen, trocknen gelassen und dann mit einer aus sechs Theilen chlorsaurem Kali, 2 Eisenoxyd, 2 bichromsauren Kali und 3 Leim bestehenden Composition überlegt. Die Frictionsfläche wird überzogen mit einem Gemenge von 10 amorphen Phosphor, 16 Schwefelantimon und 8 Leim.

T. A. Warrington[1]) (in London) liess sich (für F. Louis in Paris) nachstehendes (höchst gefährliches!) Zündmaterial (für England) patentiren. Eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff mit Zündschwamm oder dergleichen zusammengebracht giebt sogleich eine Flamme. Die Specification beschreibt kleine Büchsen als Behälter der Lösung für die Bequemlichkeit von Rauchern.

In Frankreich ist bekanntlich im Jahre 1872 die Fabrikation der Zündrequisiten monopolisirt worden. Ueber die Vergebung des Monopols (October 1872) erfährt man folgende Einzelheiten: Das Monopol wurde Jules Vignal zuerkannt, welcher im Namen einer Gesellschaft auftrat, die sich bereits mit einem Capital von 40 Millionen constituirt hat und aus folgenden Häusern besteht: Blacque Vignal u. Co., Ed. Dervieu, Hottinguer u. Co., Kohn Reinach u. Co., Mallet frères u. Co., Marquard André u. Co., Mirabaud Paccard u. Co., Oppenheim Alberti u. Co., Périer frères u. Co., Pillet-Will u. Co., F. A. Sellière, Vernes u. Co., franco-holländische Bank, franco-italienische Bank, osmanische Bank, Edmond Archedeacon, Julien Meiffren, Camille Roussiet und Sabatier. Vignal erbot sich der Regierung 16 Millionen 30,000 Frcs. und 50 Procent vom Reingewinn zu zahlen. Diese Summa wird aber um 50 Procent erhöht, wenn der Verbrauch jährlich 40 Milliarden Zündhölzchen übersteigt. Der Nächst-Meistbietende, May, der im Namen der franco-ägyptischen Bank auftrat, offerirte 16 Millionen

1) H. G. Boston, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 734.
2) T. A. Warrington, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1872 p. 733.

... Fres. und nur 3 Procent vom Reingewinn. Die neue Gesellschaft heisst „Société générale pour la fabrication des allumettes chimiques en France".

Literatur.

1) Zeitschrift für Zündwaarenfabrikation. Organ des Vereins deutscher Zündwaarenfabrikanten. Redigirt von Wladimir Jettel. Druck und Verlag von Ed. Pieper in Clausthal.

In gleicher Weise wie in den Kreisen der Zuckerfabrikanten, Brauer, Gerber, Thonwaarenindustriellen, Gas- und Papierfabrikanten etc. hat sich auch unter den Zündwaarenfabrikanten das Bedürfniss eines Organs zur Besprechung ihrer Fachinteressen geltend gemacht. Den vorliegenden Nummern nach zu urtheilen, hat es der Redacteur, auf dem Felde der Zündrequisitenindustrie eine anerkannte Autorität, verstanden, die Zeitschrift auch für weitere technologische Kreise beachtenswerth zu machen. Sei sie daher von unserer Seite aus bestens empfohlen!

Anhang.

Register.

[redacted]

[redacted]







